



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
E INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS DOCTORAL

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS
NANOESTRUCTURADOS DE GADOLINIO E YTRIO
DOPADOS CON EUROPIO OBTENIDOS MEDIANTE
EL MÉTODO DE SPRAY PIROLISIS

Autora

Luz Stella Gómez Villalba

Directora

Dra. Maria Eugenia Rabanal Jiménez

LEGANES, 18 de diciembre de 2008

TESIS DOCTORAL

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS
NANOESTRUCTURADOS DE GADOLINIO E YTRIO DOPADOS
CON EUROPIO OBTENIDOS MEDIANTE EL MÉTODO DE SPRAY
PIRÓLISIS**

Luz Stella Gómez Villalba

Directora

Maria Eugenia Rabanal Jiménez

Firma del tribunal calificador:

Presidente: (Nombre y apellidos)

Vocal:(Nombre y apellidos)

Vocal:(Nombre y apellidos)

Vocal:(Nombre y apellidos)

Secretario:(Nombre y apellidos)

Calificación

Leganés, 18 de diciembre de 200

A mi madre, por todo lo que para ella significa, a ti Luis, mi paciente y comprensivo esposo y a mis hijos Felipe y Diana los que han crecido paralelamente con esta tesis.

A los que ya se han ido, mi padre quien con este logro pudo completar el sueño que la vida no le permitió, y a mi abuela materna, mi mayor admiración quien partió esperando mi regreso....

A mis hermanos y al resto de mi familia, mis amigos a quienes he dejado lejos por estos últimos años.

Todo pasa y todo queda,
pero lo nuestro es pasar,
pasar haciendo caminos,
caminos sobre la mar.

Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.

...

Al andar se hace camino
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.

CANTARES (Antonio Machado)

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar esta Memoria, debo en primer lugar agradecer al Dr Jose Manuel Torralba por creer en mí y por brindarme la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral, motivo por el cual estoy y estaré siempre inmensamente agradecida.

Hago extensivo este agradecimiento también a todos mis compañeros del Grupo de Tecnología de Polvos quienes han influido directa o indirectamente durante los últimos años en la realización de esta Tesis Doctoral.

Sin duda alguna, mi mayor agradecimiento se lo debo a mi directora de Tesis la doctora María Eugenia Rabanal Jiménez quien me entregó lo mejor de ella, tanto a nivel científico como a nivel humano, enriqueciéndome tanto en mis conocimientos como dándome una lección de vida, con su lealtad, su rectitud, su transparencia y toda su paciencia, valores que admiro y conservo como un ejemplo a seguir.

I really appreciate the scientific support and enormous dedication of Dr. Olivera Milosevic in representation of the Institute of Science and Arts of Belgrade (SASA); her great patient and kindness have guided me during the Thesis. Also, thanks to all members of the spray pyrolysis group in S.A.S.A. Belgrade, Serbia especially to Lydia Mancic. To Katarina Marinkovic for helping me with the interpretation of the luminescence and much more (thanks Katarina for all the time that we shared together during the characterization).

Gracias a Isabel Martin por la compañía que me brindó y con quien compartí el día a día durante los tres últimos años.

A mi entrañable amiga Amal Khalifa, debo agradecerle tantos detalles, tantas cosas que he vivido, todo lo especial que ha sido conmigo y con quien he tenido la fortuna de compartir la realización de un sueño... Gracias Amal!

Debo agradecer la colaboración del Centro de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid, en cabeza de su director el Dr. Luis Puebla, por facilitarme toda la infraestructura de equipos, en especial a mi amigo don Juan Luis Baldonado, con quien compartí tantas horas en los microscopios y con quien tuve largas reflexiones acerca de la vida. Quiero tambien expresar mi gratitud al Dr. Carlos Otero, al Dr. David Avila y al Dr. Khalid Boulahya del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid por toda su colaboración.

Al mi amigo el ingeniero Fernando Mendoza de FEI, en Holanda, por brindarnos la oportunidad de utilizar la infraestructura de Nanoport para realizar los análisis de tomografía y alta

resolución en equipos de última generación, que sin duda fueron un gran aporte en este proyecto y la colaboración de los doctores Erwan Sourthy y Bert Freitag.

Al ingeniero Volker Seybold de nano Technology Systems Division de Carls Zeiss por facilitar los equipos para realizar los análisis de EFTEM.

Y debo también agradecer la colaboración de personalidades del mundo de la microscopía electrónica entre los cuales menciono a los doctores. C. Barry Carter, quien me revisó lo referente al TEM, R. Egerton por sus sugerencias en cuanto al EELS y Miguel Yacamán. A la Dra. Gladys Ocharán, Jean Yves Laval y José Ruiz por todo el apoyo que me han brindado. Al Dr. Stavros Nikolopoulos por tenerme siempre presente en todos sus eventos de Nanomegas y por las miles de veces que me escuchó y me aconsejó.

A todos mis antiguos compañeros del Departamento de Física de la Universidad Carlos III, donde pasé mis primeros años del doctorado. Va un agradecimiento especial a Teresa Lequey, Maria Varela, Clement Kanyinda, Rosa de La Cruz, y Miguel Tardío.

Mi agradecimiento muy especial al Dr. Angel Muñoz, por su paciencia y buena voluntad al enseñarme a manejar e interpretar el programa fullprof. A la memoria de mi amigo el Dr. Daniel Cáceres por la alegría que brindó a mi vida y los años que me permitió compartir con él.

A todo el personal del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión del Departamento de Física de la Universidad Carlos III de Madrid por darme la oportunidad de utilizar los equipos al inicio de esta Tesis

Thanks to professor Townsend of the University of Sussex in England for the collaboration in the thermoluminescence and radioluminescence measurements. Thanks to Dr. Miroslav Dramicanin of the Laboratory for Radiation Chemistry and Physics in the Institute of Nuclear Sciences "Vinca" in Belgrade for all the support for the luminescence measurements. There is no doubt that these results gave a happy end to this Thesis.

Un agradecimiento especial al Dr. Alejandro Varez por las horas que dedicó a darme consejos en las millones de dudas que siempre surgen. ¡Muchas Gracias Alejandro!

Y no me puedo olvidar de mis compañeros del Departamento de Materiales de la Universidad Carlos III, tendría que mencionarlos a todos! cada uno contribuyó a tener un ambiente de trabajo agradable y acogedor, con una sonrisa diaria, una actitud de compañerismo y colaboración y cada uno de ellos lo sabe, los que me apoyaron, aquellos con sus constantes interrupciones.... Y aquellos que no dudaron nunca en echarme una mano cuando más lo necesité, Va un agradecimiento muy especial también a mis compañeros de despacho.

Gracias a ti Solé por el tiempo que hemos compartido y por haberme permitido el honor de tenerte como amiga.

A Eugenia, Pilar, Lucía, Adriana, Marcela, Vicky, Yadira, Maria Inés y Martha por estar siempre pendientes de mí, por colaborarme siempre que lo necesité y por saber entender mi aislamiento y sin duda se vieron sacrificadas. Ya vendrán épocas en que recuperemos el tiempo perdido.

A mi madre, quien en la distancia ha sido la más sacrificada de todos, y junto con mi padre me enseñaron el valor de la constancia. A mi padre, a quien perdí siendo muy joven pero que en los pocos años que disfruté de su presencia me transmitió el amor a la química y a la investigación. A mis hermanos, Eduardo, Fernando y Alvaro, a mi tía Dorita. A ti Luis, cuánto debo agradecerte, a Felipe y a Diana, los días, horas y años que no les dediqué.....tanto así que cuando pensé en hacer una tesis, eran pequeños y hoy en día son mayores. Gracias a ti Feli por entender mis responsabilidades y a ti Diana, has contribuido con tu compañía y tus consejos a que muchas cosas vieran la luz.

Y ya para concluir..... recuerdo mis años mozos de geóloga de campo cuando tenía que escalar una montaña para buscar un sitio desde donde se divisara bien el panorama y poder entender las cosas con claridad y a veces encontraba caminos que recorría por largas horas e incluso días, sin conducir a ningún sitio, hasta encontrar el camino para llegar a lo más alto y cuando pensaba que ya lo había logrado, encontraba otra cuesta más alta por escalar, hasta que finalmente llegaba a la cima donde se podía apreciar todo el horizonte. Agotada pero llegaba!Espero haber llegado después de muchos caminos recorridos a ese punto desde donde se divisa un panorama más amplio de las cosas.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	I
Abstract.....	V
Objetivos.....	I
I Introducción	5
I.1 Los materiales y la Nanotecnología	7
I.1.1 Comportamiento de los materiales a escala nanométrica	7
I.1.2 Aplicaciones de los nanomateriales	8
I.1.3 Técnicas de caracterización de los nanomateriales	9
I.1.4 Síntesis para la obtención de materiales nanoestructurados	10
I.1.5 Síntesis por métodos de aerosol	10
I.2 El método de Spray Pirólisis	12
I.2.1 Tipos de atomizadores	13
I.2.2 Factores que afectan la nanosíntesis por spray pirólisis	14
I.2.2.1 Generación de la gota.....	15
I.2.2.2 Naturaleza del Precursor	20
I.2.2.3 Tiempo de residencia de las partículas.....	20
I.2.2.4 Morfología de las partículas	21
I.2.2.5 Estimación del tamaño de las partículas	23
I.2.2.6 Métodos de generación de partículas por Spray pirólisis.....	23
I.2.2.7 Ventajas y Desventajas del método de Spray Pirólisis (SP)	25
I.3 Los materiales Luminiscentes	26
I.3.1 Propiedades funcionales de los materiales de las Tierras raras.	30
I.3.1.1 Propiedades luminiscentes de los óxidos de tierras raras	31
I.3.1.2 Estructura de los óxidos de Tierras raras.....	33
I.4 Referencias bibliográficas	39
II Parte Experimental	49
II.1 Método Experimental.....	51
II.1.1 Equipo de atomización	51
II.1.2 Disoluciones precursoras	52

II.1.3	Condiciones experimentales de síntesis	52
II.1.4	Propiedades fisico-químicas de las soluciones precursoras	54
II.1.5	Cálculo del tiempo de residencia	56
II.1.6	Tratamientos Térmicos	57
II.2	Técnicas de Caracterización	57
II.2.1	Microscopios Utilizados	58
II.2.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
II.2.1.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	58
II.2.2	Caracterización morfológica	60
II.2.2.1	Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	60
II.2.2.2	Microscopía electrónica de transmisión analítica (CTEM)	61
II.2.2.3	Microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) y Nanotomografía	62
II.2.3	Caracterización Estructural	62
II.2.3.1	Difracción de Rayos X	62
II.2.3.2	Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)	66
II.2.3.3	Difracción de Electrones (ED)	68
II.2.4	Caracterización composicional	68
II.2.4.1	Espectrometría por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)	68
II.2.4.2	Microscopía EFTEM (Filtrado de Energías) y espectrometría por pérdida de energía de electrones (EELS)	69
II.2.5	Caracterización Funcional	71
II.2.5.1	Radioluminiscencia y Termoluminiscencia	71
II.2.5.2	Fotoluminiscencia	72
II.2.6	Referencias bibliográficas	73
III	Resultados	77
III.1	Sistema Gd₂O₃: Eu	79
III.1.1	Caracterización morfológica	79
III.1.1.1	Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	79
III.1.1.2	Microscopía Electrónica de transmisión (TEM)	85
III.1.1.3	Partículas primarias y Dominios Cristalinos	88
III.1.1.4	STEM y Nanotomografía	94

III.1.2	Caracterización Microestructural.....	105
III.1.2.1	Difracción de Rayos X	105
III.1.2.2	Difracción de electrones (DE), HRTEM y HRSTEM	117
III.1.2.3	Defectos asociados a las partículas nanoestructuradas.....	131
III.1.3	Análisis Composicional	138
III.1.3.1	SEM- Energía dispersiva de Rayos X.....	138
III.1.3.2	STEM- Energía dispersiva de rayos X (EDS)	139
III.1.3.3	Caracterización mediante EFTEM	141
III.1.3.4	Caracterización mediante STEM- EELS	145
III.1.4	Propiedades Luminiscentes	147
III.1.4.1	Radioluminiscencia	147
III.1.4.2	Termoluminiscencia	149
III.1.4.3	Fotoluminiscencia.....	152
III.1.5	Conclusiones parciales del Sistema $Gd_2O_3:Eu$	158
III.1.6	Referencias bibliográficas.....	159
III.2	Sistema $Y_2O_3:Eu$.....	163
III.2.1	Caracterización morfológica.....	163
III.2.1.1	Microscopia Electronica De Barrido (SEM)	163
III.2.1.2	Microscopia Electronica de Transmisión (TEM)	168
III.2.1.3	Partículas primarias y dominios cristalinos	171
III.2.2	Caracterización Microestructural.....	173
III.2.2.1	Difracción de Rayos X	173
III.2.2.2	Difracción de electrones y HRTEM	178
III.2.2.3	Defectos asociados en las partículas nanoestructuradas.....	184
III.2.3	Análisis Composicional	186
III.2.3.1	SEM- Energía dispersiva de Rayos X (EDS)	186
III.2.3.2	TEM - Energía dispersiva de Rayos X (EDS)	187
III.2.4	Propiedades Luminiscentes	189
III.2.5	Conclusiones Parciales	190
III.2.6	Referencias bibliográficas.....	191
IV	Discusión general.....	195
IV.1	Sistemas $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ y $Y_{2-x}Eu_xO_3$	197

IV.2	Referencias bibliográficas.....	210
V	Conclusiones.....	217
VI	Perspectivas Futuras	223
VII	Publicaciones y Comunicaciones a Congresos relacionadas	227
VII.1	Publicaciones.....	229
VII.2	Comunicaciones a Congresos:	230
	Listado de Acrónimos.....	234

Resumen

El método de spray pirólisis ha sido utilizado para la obtención de nanomateriales bajo condiciones controladas. Este método ha sido aplicado en la formación de un aerosol mediante ultrasonido a partir de una disolución de los óxidos de Gadolinio y óxidos de Eu y de Óxidos de Ytrio y óxidos de Europio utilizados como materiales de partida para sintetizar dos tipos de nanomateriales. Gd_2O_3 dopado con cinco diferentes proporciones de Eu y Y_2O_3 dopado con dos diferentes concentraciones de Eu en proporciones estequiométricamente controladas. Se estudiaron los parámetros del proceso que podían influir en la formación de partículas esféricas, no agregadas con la estructura cristalina deseada, en un tamaño de partícula nanométrico y morfología adecuada, evaluando los resultados finales tanto morfológicos, como estructurales y químicos y su influencia sobre sus propiedades luminiscentes.

La primera parte de la tesis doctoral está enfocada a la técnica de síntesis de materiales nanocristalinos y la influencia de parámetros directamente relacionados con la síntesis como son el tipo de atomizador, el tiempo de residencia, la velocidad de flujo, el gas portador, la temperatura dentro del horno, la naturaleza de los precursores y la influencia de la temperatura de tratamiento térmico posterior.

Dentro de la parte experimental se hace una evaluación de los diferentes métodos de caracterización utilizados y su alcance, haciendo énfasis en sus ventajas y limitaciones.

En la segunda parte, se realiza una completa caracterización morfológica, estructural, química y funcional del sistema de $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ dopado con diferentes proporciones molares de Europio. Este sistema ha sido sintetizado utilizando un atomizador de ultrasonido a una frecuencia de 2.1MHz, y utilizando un reactor con una única temperatura de calentamiento (700°C). El estudio incluye las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), mediante la utilización de técnicas de alta resolución TEM-STEM, EFTEM-EELS y tomografía. Se han identificado las fases cristalinas presentes mediante la utilización de técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de alta resolución y cálculo de imagen y difracción de electrones (DE) y se ha relacionado con las propiedades luminiscentes que presentan dichas partículas nanoestructuradas. También, se

ha evaluado el efecto de la temperatura y la concentración de Eu sobre sus propiedades funcionales.

La tercera parte de esta Memoria incluye toda la caracterización del sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ dopado con dos diferentes relaciones atómicas de Eu. Este sistema fue sintetizado utilizando un atomizador a una frecuencia de 1.7MHz y utilizando un reactor con tres zonas de temperatura (200/700/900°C). Se muestran los resultados del análisis morfológico, estructural y químico y se evalúan sus posibilidades como materiales luminiscentes.

Por último, en el capítulo de discusión de resultados se integra toda la información obtenida de la caracterización y se compara con la literatura evaluando la influencia de cada uno de los factores sobre los resultados finales que se han obtenido durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Abstract

The spray pyrolysis method has been used for the obtention of nanomaterials with controlled conditions. This method has been applied in the formation of an aerosol generated by ultrasounds from gadolinium nitrate, europium nitrate and yttrium nitrate solutions used as precursor for the synthesis of two types of system. $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ doped with five different proportions of Eu and $Y_{2-x}Eu_xO_3$ doped with two different concentrations of Eu stoichiometrically controlled were obtained.

The parameters of the synthesis process were studied and their influence in the formation of spherical and disaggregated particles with controlled crystalline structure, in a nanometric particle size, evaluating the final results, morphology, structural, chemistry and their influence in their luminescent properties.

The first part of the Doctoral Thesis is focused to the synthesis technique for the obtention of nanocrystalline materials, making a description of the spray pyrolysis method. Also, the rare earth compound properties and their opportunity to be used in luminescent applications.

In the experimental part, there is a description of the synthesis method and properties of the precursors. The description of the atomizer type, furnace temperature, residence time and thermal treatments, are also described. Furthermore, a complete description of the techniques used in the characterization making emphasis in the advantages and limitations are described.

In the second part, a morphological, structural, chemical and functional characterization for the $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ system doped with different proportions of europium is described. The system was synthesized using an atomizer with an ultrasound frequency of 2.1MHz using a reactor with one temperature (700°C). The study includes the Electron microscopy techniques: scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), scanning and transmission electron microscopy (STEM) applying high resolution, electron diffraction, energy filtered transmission electron microscopy (EFTEM), spectroscopic analysis (EDS-EELS) and tomography by STEM-HAADF techniques.

Crystalline phases have been identified by means of X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), image calculation and electron diffraction (ED) methods.

The results have been related to the luminescent properties of the nanostructured materials synthesized. Also, the effect of the thermal treatments temperature and the difference in the europium content has been evaluated.

In the third part of this Memorie, the characterization of the $Y_{2-x}Eu_xO_3$ system doped with two different atomic ratio of Eu is included. This system was synthesized in another type of atomizer with a frequency of 1.7MHZ, and a reactor with three zones of temperature (200°/700/900°C). The results of the morphologic, structural and chemical analysis using the SEM-EDS, XRD, TEM-EDS and HRTEM techniques are shown.

At the end, the discussion of the results is integrated in a chapter comparing the present results with the results obtained for other authors, and evaluating all the parameters that might be implied in the final results.

Objetivos

Actualmente están adquiriendo mucha importancia las tecnologías centradas en la obtención de nanomateriales, ya que dichos materiales están destacando en los últimos años por sus diferentes y excepcionales propiedades.

La técnica de spray pirólisis es un método de síntesis innovador basado en técnicas de aerosol que ha demostrado ser un método de gran versatilidad para la síntesis de materiales nanoestructurados con propiedades funcionales mejoradas en comparación con otros métodos convencionales de obtención.

Por otra parte, los óxidos de tierras raras al ser dopados con otros elementos de tierras raras (Eu) han demostrado ser excelentes materiales para ser utilizados como materiales con propiedades luminiscentes.

Esta tesis doctoral se enmarca en la línea de trabajo que utiliza la tecnología de spray pirólisis como vía de síntesis para el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados.

Los objetivos generales planteados en esta tesis doctoral son los siguientes:

- Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de óxidos de Gadolinio (Gd_2O_3) dopados con Europio mediante la técnica de spray pirólisis. Dicho estudio se basará en:
 - Desarrollar y Optimizar las condiciones experimentales necesarias para la obtención de nanopartículas de Gd_2O_3 dopadas con Eu mediante el método de "Spray Pirólisis".
 - Analizar los cambios morfológicos, estructurales y químicos de las partículas nanoestructuradas obtenidas en función de las condiciones experimentales y la concentración del elemento dopante utilizado en el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$.
 - Evaluar la influencia de los tratamientos térmicos (temperatura/tiempo) sobre las características morfológicas, químicas y estructurales de las nanopartículas, correlacionando éstas con las propiedades funcionales evaluadas.
 - Determinar las propiedades luminiscentes evaluando la influencia de los parámetros experimentales utilizados durante la etapa de la síntesis y relacionando éstas con la

- concentración del elemento activador en el material anfitrión y las fases cristalinas presentes.
 - Utilizar técnicas de caracterización de última generación y alta precisión para la evaluación de las características morfológicas, estructurales y químicas de las partículas obtenidas.
 - Determinar el tiempo de vida de los materiales nanoestructurados obtenido con diferentes composiciones molares de ión Eu, y optimizar las condiciones de síntesis y la composición que incrementen las propiedades luminiscentes.
- Síntesis de materiales nanoestructurados de Oxidos de Ytrio (Y_2O_3) dopados con Europio mediante la técnica de spray pirólisis. Dicho estudio se basará en:
- Desarrollar y Optimizar las condiciones experimentales necesarias para la obtención de nanopartículas de Y_2O_3 dopadas con Eu mediante el método de "Spray Pirólisis".
 - Analizar los cambios morfológicos, estructurales y químicos de las partículas nanoestructuradas obtenidas de $Y_{2-x}Eu_xO_3$ en función de las condiciones experimentales y la concentración del elemento dopante que se ha utilizado.
 - Evaluar la influencia de los tratamientos térmicos (temperatura/tiempo) sobre las características morfológicas, químicas y estructurales de las nanopartículas.
 - Utilizar técnicas de caracterización de última generación y alta precisión para la evaluación de las características morfológicas, estructurales y químicas de las partículas obtenidas.

I Introducción

I.1 Los materiales y la Nanotecnología

A medida que la ciencia ha avanzado en sus investigaciones a través de la miniaturización de las estructuras hasta llegar a la escala nanométrica se ha abierto todo un panorama de investigación entorno al comportamiento de los materiales a nivel atómico y molecular, que ha sido enmarcado en el área de la nanotecnología. Esta ciencia que ha sido definida como la investigación y el desarrollo en el rango de escalas de longitud de aproximadamente 1 a 100 nanómetros, profundiza en el estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de los nanomateriales y sistemas funcionales a través del control de la materia y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala.

Actualmente, y entendida como un conjunto de novedosas tecnologías, la nanotecnología es importante fundamentalmente por dos de sus tendencias principales: la nanoestructuración de materiales y la creación de nanosistemas. Por un lado, la nanoestructuración es producto de investigaciones en los procesos industriales que han conducido al desarrollo de nuevos materiales cuyas propiedades y características básicas pueden ser prediseñadas antes de su síntesis/obtención. Los materiales resultantes han roto con la comprensión general del comportamiento de los materiales convencionales. Por otro lado, los nanosistemas pretenden generar nanomáquinas que permitan realizar funciones de computación, fabricación, cirugía, exploración o protección, entre otras^{1, 2}.

Richard W. Siegel es uno de los pioneros mundiales en la investigación, síntesis y aplicación de los materiales nanoestructurados. En el año 1985 comenzó su experimentación en el campo de la nanoestructuración dentro de las instalaciones del Laboratorio Nacional de Argonne. Debido al éxito que obtuvo en su trabajo, decidió explotar comercialmente sus descubrimientos con la creación de una empresa que llamó Nanophase Technologies Corporation, la cual es actualmente líder mundial en el campo de la industrialización y comercialización de los materiales nanoestructurados.

I.1.1 Comportamiento de los materiales a escala nanométrica

Cabe preguntarse cuál es la diferencia fundamental entre un material convencional y un material nanoestructurado. Se puede responder comparando dos materiales con un volumen idéntico. La diferencia estriba en que en el interior del material común, sus moléculas están organizadas en granos con

poblaciones típicas de miles de millones de átomos, cuya dimensión granular oscila entre micrómetros y milímetros de diámetro. En el material nanoestructurado, los granos moleculares tienen un tamaño máximo de 100 nanómetros de diámetro y tienen poblaciones granulares menores a decenas de miles de átomos. Dicho de otra forma, los granos nanoestructurados son entre mil y cien veces más pequeños que los de un material convencional, y además, dentro del mismo volumen poseen el 0.001 por ciento de átomos. Una partícula de tamaño nanométrico provee un área específica superficial mayor para la colisión molecular y por tanto incrementa su velocidad de reacción. Significa un ahorro increíble de materia dentro de cada material nanoestructurado y, como consecuencia, una disminución en peso que puede llegar a ser mil veces menor que lo normal. Esta distinción física permite también obtener prioridades y características nuevas, singulares que nunca antes han sido vistas en los materiales comunes¹.

1.1.2 Aplicaciones de los nanomateriales

A nivel mundial, la Nanociencia y la Nanotecnología son áreas de investigación científica de mucho interés en la física, química, biología, ingeniería y en ciencia de materiales, así como en la biotecnología y medicina. Dentro de la amplia gama de nanoestructuras posibles, las nanopartículas son una pieza fundamental en el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología. La fabricación de nanopartículas requiere del conocimiento profundo de los fenómenos que se presentan a escala nanométrica, las cuales han demostrado tener propiedades que son únicas en su tipo y que difieren de sus correspondientes en sólidos o moléculas. La miniaturización de ciertos dispositivos y el desarrollo de otros nuevos abre una gran posibilidad de novedosas aplicaciones en áreas como la energía, medio ambiente, salud y nuevos materiales nanoestructurados, de manera que algunos se han aventurado y han comparado el desarrollo de esta reciente tecnología con una nueva revolución industrial³.

Al disminuir el tamaño de grano, hay un significativo incremento en la fracción de volumen de los límites de grano e interfaces. Esta característica ejerce una fuerte influencia en las propiedades físicas y químicas de los materiales nanométricos. Por ejemplo las cerámicas nanoestructuradas poseen mayor tenacidad y resistencia mecánica que las cerámicas mesoestructuradas.

Los metales de nanofase exhiben un incremento en su resistencia y módulo elástico. Otras propiedades funcionales como las eléctricas, ópticas y magnéticas pueden ser controladas con el uso de materiales nanoestructurados. A escalas menores de 100nm muchas propiedades cambian debido a los efectos del confinamiento. Los materiales nanoestructurados comparten tres tipos de características fundamentales: dominios atómicos (granos, capas o fases) especialmente confinados en menos de 100nm, fracciones atómicas asociadas con límites de granos e interacciones entre dominios atómicos⁴. Ejemplos de nuevos materiales nanofásicos es el nano-TiO₂ que al tener una mayor proporción de átomos superficiales presentan mejores propiedades catalizadoras que el meso-TiO₂. Otros ejemplos son el nano-ZrO₂ y la nano-Al₂O₃ o los nanometales que son sensiblemente más duros que los meso-metales. En el caso de los materiales híbridos compuestos de polímero y nano Fe son transparentes y magnéticos, o los formados por nano-Fe y SiO₂ en los que cambiando el tamaño de la partícula del Fe y la fracción de volumen se puede hacer variar la conductividad eléctrica en nada menos que 14 órdenes de magnitud. Otro ejemplo es el nano-Co en matriz de carburo de tungsteno, WC, que se utiliza ampliamente en herramientas de corte^{5,6} por la mejora de las propiedades mecánicas.

1.1.3 Técnicas de caracterización de los nanomateriales

Para determinar las propiedades físicas de las nanopartículas es indispensable el conocimiento de parámetros como la forma, tamaño y estructura atómica del sistema, los cuales son cruciales para determinar las propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas, térmicas, elásticas, entre muchas otras. El control y caracterización son aspectos importantes tanto en investigación básica, como finalmente en las aplicaciones tecnológicas.

El impulso de la nanotecnología ha obligado también a las empresas dedicadas a la fabricación de equipos y sistemas de caracterización a diseñar detectores cada vez más sofisticados que permitan controlar tanto el tamaño como la manipulación de aspectos básicos a nivel nanométrico, fundamentales para progresar a este nivel. En ellas tanto la caracterización morfológica, estructural como química requieren escalas de resolución cada vez mejores.

Es por esto que dentro de las herramientas de caracterización, la microscopía electrónica ha avanzado vertiginosamente los últimos tiempos. Se

utilizan las técnicas de microscopía electrónica más novedosas disponibles. Resoluciones por debajo de los Amstrong (0.8\AA) disponibles en los microscopios de transmisión y barrido (STEM) de última generación (Titan) los cuales permiten estudiar las interfaces a nivel atómico, incluidos los defectos atómicos y de la misma manera que la detección de los elementos en un rango de 0.15e.v. La utilización de microscopios de transmisión con un voltaje de 400 KV facilita la obtención y la interpretación de imágenes de alta resolución.

1.1.4 Síntesis para la obtención de materiales nanoestructurados

En los últimos años el interés por obtener materiales nanoestructurados con propiedades mejoradas⁴ ha impulsado el desarrollo de diversas técnicas que permiten la obtención de partículas ultra finas. Los métodos se pueden agrupar en químicos y físicos. Los métodos físicos agrupan molienda mecánica, ablación laser, flame spray y descomposición en plasma. Los métodos químicos incluyen procesos de sol-gel, descomposición por combustión y deposición de vapor. Dentro de éstos, el más utilizado es el método de sol-gel^{7,8}, el método de fase líquida y el método de fase vapor⁹. La mayoría de los métodos químicos presentan un bajo rendimiento y no son apropiados para una alta producción. Dentro de los métodos físicos, la molienda mecánica no permite controlar eficientemente el tamaño de las partículas y se encuentra limitado únicamente a ciertos materiales. Los métodos de ablación laser son altamente costosos y requieren equipos especializados con sistemas de vacío o se encuentran limitados a la existencia de láseres de alto poder.

1.1.5 Síntesis por métodos de aerosol

En todos los casos, la principal necesidad ha sido el desarrollo de un proceso en el cual permita controlar las características de las partículas incluyendo el control de: el tamaño, la morfología y la composición, de manera reproducible, siendo de bajo coste industrial, operación continua y alto rendimiento.

Uno de los métodos que ha logrado alcanzar las expectativas necesarias de conseguir materiales funcionales con propiedades específicas físicas y químicas a partir de la transformación de uno o varios precursores para formar un producto ha sido el proceso de aerosol o método de fase vapor, siendo utilizado

el término de "aerosol" para referirse a partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas⁹.

Okuyama K. y Lenggoro⁹ han definido dos rutas para la preparación de partículas ultrafinas por el proceso de aerosol. La primera se refiere a la conversión de gas a partícula y la segunda la conversión de líquido a partícula sólida.

En la transformación de vapor a partícula, las partículas sólidas son generadas por enfriamiento de un vapor supersaturado utilizando el método de deposición de vapor físico (PVD) o método de "condensación evaporación" y deposición de vapor químico (CVD). En el método de PVD, la evaporación de un sólido o líquido se emplea como fuente de vapor y durante la fase de enfriamiento, se produce la nucleación y condensación del vapor saturado para formar las partículas sólidas. En el método CVD, el vapor evaporado a partir del precursor de la solución es térmicamente descompuesto o reacciona con los demás vapores de otros precursores o con el gas envolvente. Finalmente las partículas sólidas se forman por nucleación, condensación y coagulación. Como ventajas a este método se obtienen partículas con tamaño pequeño (de pocos nanómetros a varias micras), estrecha distribución de tamaño y alta pureza de las partículas producidas; sin embargo como desventaja se reporta la formación de aglomerados⁹.

En referencia a la conversión de líquido a partícula, se encuentra el método de spray pirólisis, con el que se pueden preparar partículas finas a partir de una solución inicial preparada por disolución de un soluto o compuesto precursor. Las gotas son atomizadas a partir de una solución inicial e introducidas en un reactor. La evaporación del solvente, la difusión del soluto, el secado, la precipitación, la reacción entre el precursor y el gas envolvente y la sinterización pueden ocurrir dentro del horno para formar un producto final⁹.

Los reactores de aerosol más comúnmente conocidos que han sido desarrollados para la síntesis de polvos ultrafinos incluyen reactores de llama¹⁰, reactores de horno¹¹, métodos de condensación de gas^{12,13}, reactores de plasma¹⁴, ablación láser¹⁵ y spray pirólisis^{16,19}.

1.2 El método de Spray Pirólisis

Este método ha sido definido como el proceso de aerosol que atomiza una solución e incita a las gotas para producir partículas sólidas¹⁶. El aerosol es arrastrado con el gas portador a un tubo de reacción caliente donde el solvente dentro de las gotas se evapora, formándose las partículas sólidas. Las partículas sólidas son calentadas en la zona de mayor temperatura del tubo de reacción para formarse las fases. Dependiendo del tamaño de la gota y la concentración de la solución, se obtiene un tamaño de las partículas que va desde los nanómetros hasta algunos micrómetros.

En la Fig 1 se ha esquematizado el método de preparación de partículas por spray pirólisis. El equipo consiste de un atomizador o nebulizador que convierte la solución inicial en gotas, un gas portador, un horno/reactor tubular y un precipitador. La longitud del horno se selecciona para satisfacer el tiempo de residencia de las gotas/partículas durante el calentamiento. El horno puede incluir varias zonas de calentamiento independientemente controladas con el fin de controlar la temperatura deseada⁹.

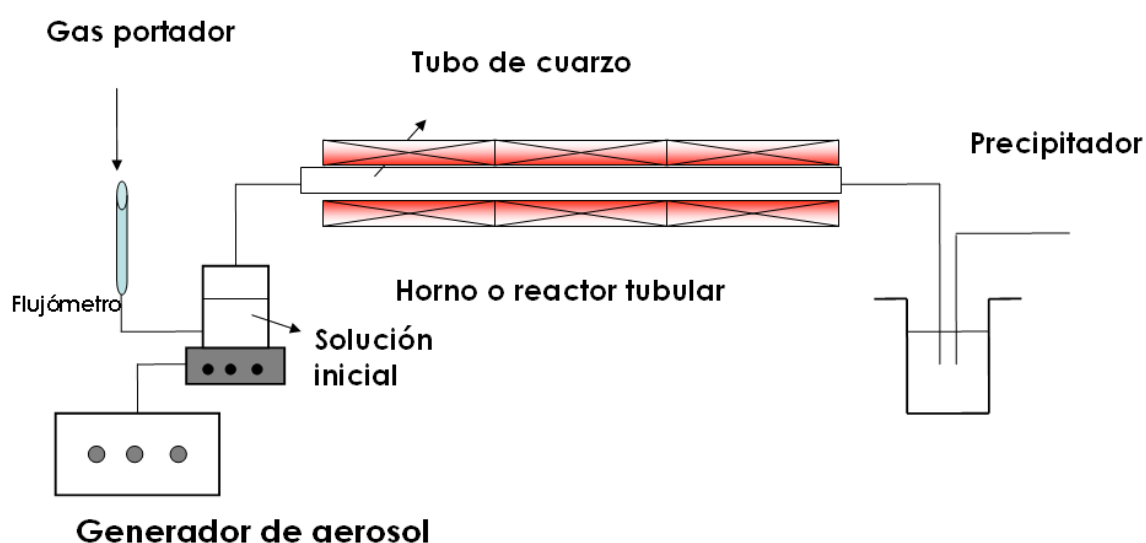


Fig 1 Esquema representativo de un sistema de Spray Pirólisis utilizado para preparación de partículas nanoestructuradas.

Durante la etapa de descomposición, las gotas sufren simultáneamente en una única etapa diferentes procesos fisicoquímicos tales como la evaporación del disolvente, precipitación y reacción. Mediante este método se obtienen partículas esféricas nanoestructuradas, con grandes áreas superficiales, densas, no agregadas, con estrecha distribución de tamaño de partícula,

estequiométricas y homogéneas en su composición. Dichas partículas se obtienen a través de la coalescencia, colisión y sinterización de nanopartículas primarias.

Debido a que los procesos de precipitación, evaporación y reacción tienen lugar en cada una de las gotas de aerosol (con tamaño submicrométrico) y estas son estequiométricas respecto a la disolución precursora se facilita el control del tamaño de partícula, la morfología y la composición química, ajustando la disolución precursora, las condiciones experimentales y los parámetros del proceso.

1.2.1 Tipos de atomizadores

El proceso de atomización varía dependiendo del tipo de atomizador utilizado. Se han diseñado atomizadores y pulverizadores capaces de producir gotas con diámetros que varían entre 1 μm y 500 μm los cuales han sido agrupados¹⁷ de acuerdo a la fuente de energía utilizada y los cuales se describen a continuación.

Los atomizadores a presión usan fuerzas hidráulicas para forzar el líquido a alta presión a través de un orificio, cuando un líquido excede cierta velocidad este se rompe en pequeñas gotas, es decir se atomiza. Las gotas atomizadas pueden distribuirse en un sustrato.

Los atomizadores de golpe o explosión ("blast") utilizan fuerzas neumáticas para pasar una corriente de gas (aire) a alta velocidad sobre la superficie líquida con una relativamente lenta velocidad de la corriente, produciendo gotas que presionan el atomizador. Estos spray de aire son los más populares, una corriente fina de líquido es atomizada por aire comprimido.

Los atomizadores rotatorios utilizan una fuerza centrífuga o un dispositivo de rotación mecánico. El disco rotatorio atomiza formándose las gotas fuera del borde del disco, siendo las gotas principalmente de un solo tamaño y su tamaño es determinado por la velocidad de flujo del líquido y la velocidad de rotación.

Los atomizadores ultrasónicos utilizan ondas ultrasónicas. El sistema de spray ultrasónico produce un rocío ultra fino con un tamaño de gotas variable entre 10-100 μm siendo el sistema más apropiado para limpiar líquidos bajo una viscosidad de 50cp. Dentro de estos atomizadores se han diseñado dos tipos de dispositivos, en el primero de ellos el líquido pasa hacia una superficie del

atomizador que está vibrando, el oscilador transforma el líquido en pequeñas gotas con una relativamente estrecha distribución de tamaño, sin necesidad de utilizar presión. En el segundo tipo, un gas a baja presión pasa a través de un pulverizador dentro de una cámara de resonancia dando lugar a una onda de presión de alta frecuencia dentro de una cavidad donde el líquido es bombeado. Este equipo ha sido patentado con el nombre de "Proceso Piroso" para referirse a la pirólisis de un aerosol¹⁸.

Los atomizadores electrostáticos aplican un alto potencial a una superficie de un líquido, produciendo gotas con distribución de tamaños estrechos micrométricos.

Por último, los atomizadores híbridos utilizan una combinación de dos o más técnicas para mejorar la eficacia del spray. Las pistolas de spray electrostático utilizan gotas cargadas con conducción e inducción. Dentro de los híbridos hay diferentes sistemas, los más ampliamente utilizados son las pistolas rotarias electrostáticas asistidas por aire.

Messing et al¹⁹ han resumido las características de los diferentes atomizadores agrupándolos en tres categorías, los neumáticos (presión, doble fluido, nebulizador), los ultrasónicos y los electrostáticos, indicando que el tamaño de la gota, la velocidad de atomización y la velocidad de atomización difieren entre ellos como lo resume la Tabla I.

Tabla I Características de los atomizadores utilizados comúnmente por el método de Spray Pirólisis (SP) (referencia de Messing et al¹⁹).

Tipo de Atomizador	Tamaño de gota (µm)	Velocidad de atomización (cm ³ /min)	Velocidad de la gota (m/s)
Presión	10-100	3- sin límite	5-20
Nebulizador	0,1-2	0,5-5	0,2-0,4
Ultrasónico	1-100	<2	0,2-0,4

1.2.2 Factores que afectan la nanosíntesis por spray pirólisis

Muchos son los aspectos que influyen en las características y propiedades de los materiales sintetizados mediante el método de spray pirólisis. Dichos factores son: la naturaleza de los precursores, la naturaleza del disolvente, concentración de la disolución, incluyendo las condiciones de pH, tensión superficial, viscosidad, etc..., además del propio el proceso de generación de las

gotas del aerosol juegan un papel fundamentales a la hora de obtener un tamaño de partícula deseado o una fase cristalina determinada. Dentro de ellos, además deben tenerse en cuenta factores inherentes a la presión utilizada, la frecuencia de trabajo del dispositivo piezoeléctrico, la naturaleza del gas portador y su velocidad de flujo, la temperatura del reactor durante la etapa de descomposición de cada una de las gotas, el tipo de horno, etc...

Dentro de todo este proceso, además hay que tener en cuenta otros factores como el proceso de generación de la gota en sí, las propiedades fisicoquímicas de la disolución precursora, su viscosidad, la velocidad de flujo y la tensión superficial.

En la Tabla II se resumen los principales aspectos que influyen en el proceso de spray pirólisis, los cuales están directamente relacionados con el tamaño de la gota y el tamaño final de la partícula. En el tamaño de la gota, características relacionadas con el proceso incluyen la tensión superficial, la concentración y la frecuencia; en el tamaño de la partícula influye el tamaño de la gota, la velocidad de flujo (tiempo de residencia) y el gradiente de temperatura en el reactor.

Tabla II Factores que influyen en el tamaño de la gota y tamaño de la partícula en el proceso de spray pirólisis.

Tamaño de la Gota		Tamaño de la partícula sólida
Proceso	Tensión superficial	Tamaño de la gota
	Concentración de la disolución precursora	Velocidad de flujo(Tiempo de residencia)
	Frecuencia	Gradiente de temperatura
Características de la disolución precursora	(Solubilidad, pH, ...)	Propiedades del precursor

1.2.2.1 Generación de la gota

En el tamaño final de las partículas y su distribución influyen aspectos tales como el tamaño del atomizador y la concentración inicial de la solución inicial. Factores importantes en las características de la gota son la densidad de la solución, la viscosidad y la tensión superficial¹⁹, afectando directamente el tamaño de la gota durante la atomización, por lo que es importante determinar

el tamaño inicial de la gota para correlacionar el proceso de evolución de la partícula sólida.

El proceso de evolución de la gota se asocia a los siguientes aspectos relacionados con:

- la evaporación, incluyendo la evaporación del solvente a partir de la superficie,
- la difusión del vapor del disolvente,
- los cambios en la temperatura de la gota,
- la difusión del soluto dentro de la gota,
- los cambios en el tamaño de la gota,
- la precipitación,
- el secado,
- la descomposición térmica,
- la sinterización en la cual hay adhesión y/o solidificación de los cristales.

En la Fig 2 se han representado los posibles estados del proceso de spray pirólisis estudiados por Messing et al¹⁹. Estos estados incluyen la evaporación, precipitación, secado, descomposición y sinterización.

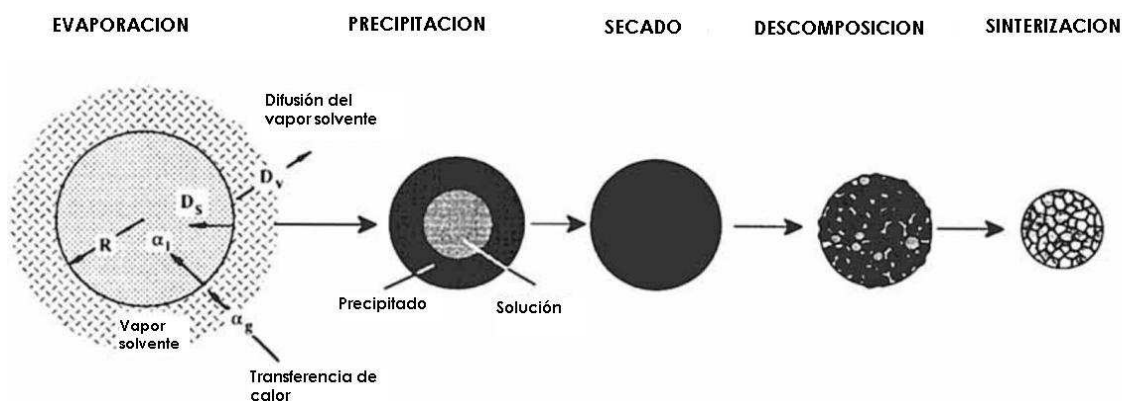


Fig 2 Evolución y descripción de los estados durante el proceso de spray pirólisis. (Referencia: Messing et al¹⁹).

Se han desarrollado diferentes modelos matemáticos²⁰ para explicar el proceso de evaporación, precipitación y reacción, y predecir si las partículas

obtenidas son huecas o densas, teniendo en cuenta los efectos no continuos sobre la evaporación de la gota. Eslamian M. et al²⁰ separan la evaporación de una gota de solución y la formación de la partícula sólida en dos estados:

En el primer paso o estado de secado, el solvente es evaporado de la gota dejando una alta concentración de soluto. La temperatura de evaporación de la gota depende de la temperatura que la rodea, de la humedad y de la velocidad de transferencia de calor entre esta y los gases circundantes.

El segundo paso comienza con la precipitación del soluto en la gota. Correlacionan el tamaño de la partícula final y su espesor con la temperatura del reactor, la presión y la concentración de la solución inicial.

La producción de polvos por SP requiere de un total control sobre la formación de la gota, la coagulación y el proceso de evaporación tanto como los procesos de precipitación y descomposición¹⁹.

Los atomizadores ultrasónicos, electrostáticos y los nebulizadores han sido diseñados para obtener un aerosol con una elevada concentración de gotas pequeñas lo cual permite que se optimicen las condiciones experimentales para que la velocidad de la gota dentro del reactor de descomposición sea muy lenta y el flujo del gas portador permita obtener tiempos de residencia de 10 a 50s durante el estado de evaporación²¹.

El tamaño de la gota en los atomizadores ultrasónicos puede ser controlado por la frecuencia del atomizador o por la tensión superficial de la solución. Según los estudios realizados por Lang²², el diámetro medio de la partícula producida por atomización ultrasónica ha sido calculado en 0.34 veces la longitud de onda calculada de la capilaridad a partir de la ecuación de Kelvin, según la cual, la longitud de onda de la capilaridad es función de la tensión superficial (γ), la densidad del líquido (ρ) y la frecuencia (f) de las ondas en la superficie del líquido según eq. 1 y eq. 2:

Longitud de onda de la capilaridad, λ :

$$\lambda^2 = 2\pi\gamma / \rho f^2 \quad (\text{eq. 1})$$

y, el diámetro medio de partícula, D_0 se puede estimar mediante:

$$D_0 = 0.34 \cdot \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{0.33} \quad (\text{eq. 2})$$

Siendo D_0 el diámetro medio de la partícula, ρ es la densidad de la solución precursora (g/cm^3), γ es la tensión superficial de la solución (10^{-3}Nm^{-1}) y f la frecuencia del equipo (s^{-1}) (eq. 2).

En estudios realizados acerca del efecto de las propiedades de los líquidos o disoluciones precursoras sobre la producción de aerosoles mediante ultrasonidos²³ se ha estimado el tamaño de la gota por comparación con los sólidos secos, la densidad y el contenido de sólidos en suspensión según la ecuación:

$$D_p = 1.35 D_{dr} \quad (\text{eq. 3})$$

Siendo D_p es el tamaño de la gota y D_{dr} el tamaño del polvo o soluto seco (eq. 3).

Durante el proceso de evaporación pueden ocurrir simultáneamente diferentes fenómenos fisicoquímicos. La evaporación del disolvente de la superficie de la gota, la difusión de los vapores del disolvente, la reducción del tamaño de la gota, el cambio en la temperatura de la gota y la difusión del soluto hacia el centro de la gota. La característica de tiempo se refiere al tiempo requerido para que un proceso alcance su estabilidad. Los factores que controlan la formación de la partícula están relacionados con la evaporación de las gotas líquidas, la evaporación de las gotas en solución, la temperatura de las gotas, la difusión del soluto en la gota y la condensación del soluto¹⁹.

El proceso de secado de las gotas difiere un poco respecto a la evaporación. De acuerdo con Nesic y Vodnik²⁴, la velocidad de remoción del disolvente en presencia de sólidos sobre la superficie de la gota (dm/dt) depende de la difusividad del vapor, la temperatura y el espesor de la corteza (δ) tal y como lo expresa la eq. 4. Esta velocidad de remoción puede resumirse en la eq. 5 siendo esta proporcional al radio de la gota (R_c) en el momento de la

precipitación, y la concentración de la masa del vapor del disolvente (γ) y en relación inversa al espesor de la corteza (δ) y la difusividad del vapor a través de la capa precipitada (D_{cs}).

$$dm/dt = F(D, \Delta p, \Delta T, \delta) \quad (\text{eq. 4})$$

$$dm/dt \sim (R_c, \gamma) / \delta, D_{cs} \quad (\text{eq. 5})$$

Che et al¹⁶ han profundizado en los procesos que afectan a la gota tal y como se ilustra en la Fig 3 donde se esquematiza el efecto de las reacciones en el interior de la gota sobre los mecanismos de formación de la estructura de las partículas durante el estado de secado. De tal manera que en la forma final de las partículas influye el efecto de la evaporación y/o la reacción *in situ* dentro de cada gota. Dependiendo de cual sea el mecanismo de transformación de la gota y como sea la precipitación del soluto se obtendrán partículas con morfologías muy diferentes.

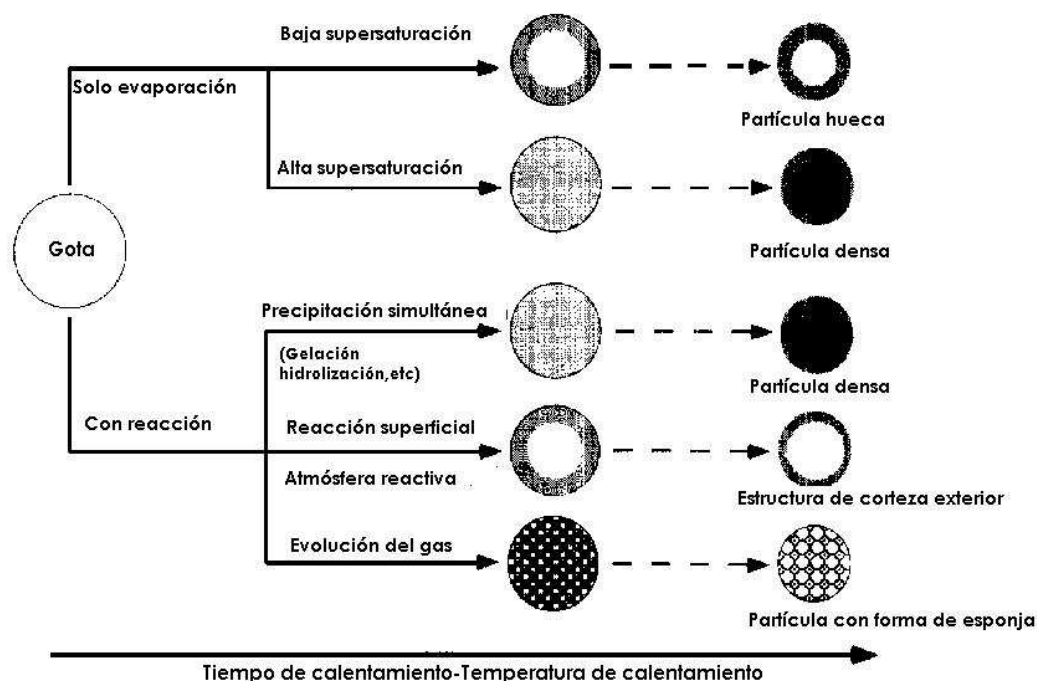


Fig 3 Efecto de las reacciones dentro de una gota sobre el mecanismo de formación de la estructura de una partícula en el estado de secado (Referencia de Che et al¹⁶).

I.2.2.2 Naturaleza del Precursor

La composición de la partícula final es determinada por diferentes factores como son la naturaleza de los solutos que utilizados para la preparación de la solución precursora. Esta solución debe ser estequiométrica con respecto a la composición de las partículas que se quieren preparar. Normalmente se utilizan como precursores nitratos, cloruros y acetatos. El agua o el alcohol son los disolventes más utilizados⁹. Las condiciones de pH afectan igualmente al producto final^{25,26}. La determinación de las propiedades físico-químicas y térmicas de cada uno de los precursores (solubilidad, temperatura de inicio y final de descomposición, pureza, etc), de la disolución precursora (tensión superficial, viscosidad, densidad, concentración, pH, etc.) permiten controlar el proceso de descomposición-precipitación en cada una de las gotas y por lo tanto controlar la morfología y el tamaño de las partículas generadas.

Según las teorías de formación de las gotas, es claro que la viscosidad y la tensión superficial afectan tanto el tamaño de la gota como su morfología. Experimentos realizados en nanopartículas de titanio sintetizadas por SP²⁷, en los cuales se compara el efecto de las soluciones realizadas en etanol, respecto a las disueltas en agua o en ácido nítrico, han sugerido que con el etanol se generan gotas más pequeñas y fragmentadas, debido a que este presenta una menor tensión superficial, un punto de ebullición inferior y una mayor presión de vapor. De acuerdo con ello, la nucleación y el crecimiento cristalino se aceleran por la rápida evaporación del disolvente. Las gotas pueden separarse dependiendo de las propiedades del precursor, de los aditivos y de los disolventes. Debido a la rápida velocidad de secado a alta temperatura, las partículas finales podrían ser fragmentadas en múltiples nanopartículas, que realmente corresponderían a cristales únicos primarios.

I.2.2.3 Tiempo de residencia de las partículas

Las partículas al haberse generado dentro de un atomizador de ultrasonido, una vez son formadas y arrastradas dentro del reactor del horno, sufren una serie de cambios que tienen que ver con la geometría del horno, el tubo utilizado, la temperatura y la velocidad con que fluyen.

El tiempo de residencia dentro de todo el tubo (t), depende de la longitud total del tubo (l) y de la velocidad de flujo (v). Interviniendo factores como el radio del tubo (r) y el caudal (Q , en Ls^{-1}), según la eq. 6:

$$t=l/v= l r^2 \pi / 4 Q \text{ (en s)} \quad (\text{eq. 6})$$

La determinación del el tiempo de residencia (t_z) dentro de la zona de calentamiento (t_z), se evalúa a partir de:

$$\text{La velocidad (m/s): } v_z = l/t \quad (\text{eq. 7})$$

$$\text{Y el tiempo: } t_z = l_z/v_z \text{ en segundos} \quad (\text{eq. 8})$$

I.2.2.4 Morfología de las partículas

La formación de una partícula a partir de una gota de solución por spray pirólisis es un complicado proceso que comprende la evaporación de los disolventes, la precipitación de los solutos, la descomposición de los solutos, la sinterización de las fases formadas, etc. Por tanto las reacciones dentro de las gotas, las reacciones intraparticulares y la sinterización intraparticular favorecen el desarrollo de una gran variedad de estructuras en las partículas obtenidas mediante spray pirólisis¹⁶, tal y como se ha mostrado en la en la Fig 3 (página 19).

Las propiedades fisico-químicas del precursor, la velocidad de flujo del gas portador (tiempo de residencia de calentamiento o evaporación del disolvente) y la temperatura son los principales factores que afectan la morfología de las partículas⁹.

Varios autores^{28,9,19,16} han concentrado su investigación en el mecanismo de formación y crecimiento de las nanopartículas en los cuales se envuelven los procesos, nucleación, crecimiento y agregación los cuales se han resumido en el esquema de la Fig 4.

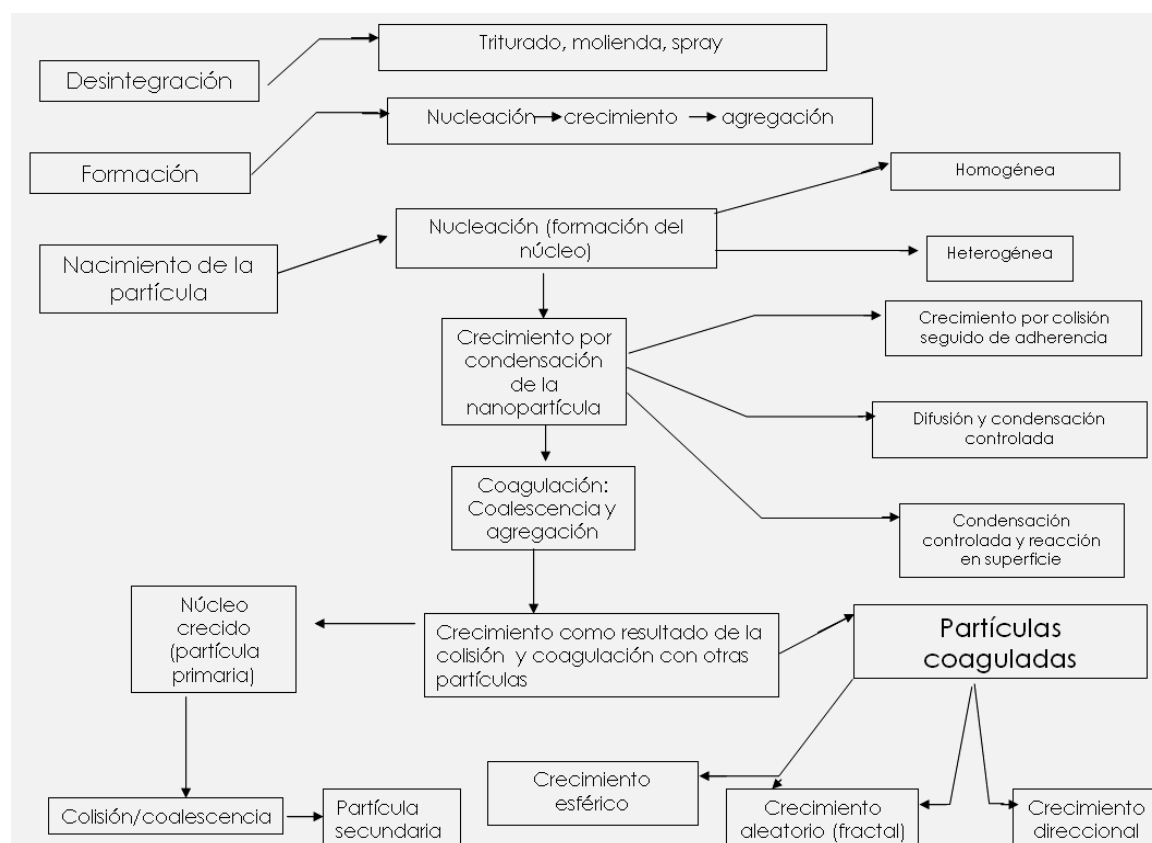


Fig 4 Esquema del mecanismo de formación y crecimiento de nanopartículas.

Respecto a la forma de las partículas, las teorías¹⁹ se centran en la posibilidad de sintetizar partículas huecas y/o porosas dependiendo del gradiente de concentración en el momento de la precipitación. Si la corteza precipitada tiene una alta permeabilidad para remover los remanentes de solvente, entonces se puede preservar la corteza llegándose a obtener una partícula hueca.

En el caso de las partículas densas o compactas en su formación varios autores^{29,30} han reportado la formación de partículas compactas al reducir el tiempo de residencia entre 5 y 15s y, controlar el gradiente de temperatura dentro del horno. Che¹⁶ reporta que es posible controlar la estructura de la partícula produciendo reacciones químicas en cada gota, es decir, que la formación de partículas densas se realice a través de las reacciones de hidrólisis y precipitación de iones metálicos antes de que se evapore totalmente el soluto. La evaporación del disolvente, la contracción de la gota, la difusión y descomposición del soluto y la temperatura de la gota influyen directamente sobre la formación de la partícula sólida, sugiriendo que su formación sea

debida a la presencia de una partícula por gota sin haber colisión entre ellas. Una alta solubilidad de los precursores, unida a una baja velocidad de evaporación, tamaños de gota pequeños, o bajas concentraciones de solución, y largos tiempos de residencia y precursores que forman sales permeables promueven la formación de partículas sólidas²⁸.

1.2.2.5 Estimación del tamaño de las partículas

Para predecir el tamaño de las partículas obtenidas, intervienen factores como la densidad de la solución (ρ , expresada en 10^{-3}Kg m^{-3}), la concentración de la masa de la solución precursora (c , expresada en 10^{-3}Kg m^{-3}), la masa molecular del compuesto resultante (M_{oxide} en g mol^{-1}), la masa molecular de la sal precursora (M_{prec} en g mol^{-1}) y el diametro de la gota (D_0), de acuerdo con la eq. 9.

$$D_p = \left(\frac{M_{\text{oxide}}}{M_{\text{prec}}} \cdot \frac{c}{\rho} \right)^{0.33} \times D_0 \quad (\text{eq. 9})$$

1.2.2.6 Métodos de generación de partículas por Spray pirólisis

Dentro del método de Spray pirólisis se diferencian cuatro métodos los cuales incluyen:

- spray pirólisis en un reactor tubular (SP),
- spray pirólisis mediante la utilización de un reactor de vapor de llama (VSFP),
- combustión de emulsión (ECM), y
- spray pirólisis de llama (FSP).

Estos métodos difieren tecnológicamente en la manera como transfieren la energía térmica al precursor, cómo el precursor es liberado a la posición de reacción, los aspectos económicos y las características del producto final. Mädler L. et al³¹ describen cada uno de estos procesos como se explica a continuación.

En el proceso de spray pirólisis mediante el método con reactor tubular (SP) la solución precursora es atomizada dentro de un reactor de pared caliente (*hot-wall reactor*) cuyas temperaturas han sido bien establecidas. Las gotas de aerosol son sometidas a evaporación, concentración del soluto dentro de la gota, secado, termólisis de las partículas precipitadas y finalmente sinterización

para formar partículas densas¹⁹. Las partículas obtenidas se forman dentro de cada gota atomizada a través del mecanismo de la precipitación.

En el proceso de spray pirólisis soportado por llama a vapor (VFSP), la energía es aportada por una llama a vapor donde un fuel (hidrógeno, metano o propeno) reacciona con el aire o el oxígeno generándose una reacción y formándose una zona de reacción. El precursor es atomizado directamente hacia la llama reaccionando generalmente endotérmicamente y enfriándose posteriormente.

En el método de la combustión de emulsión, una solución precursora es colocada en un aceite (fuel) emulsionado, atomizada y consecuentemente sometida a ignición.

El método de spray pirólisis de llama (FSP) consiste en un generador de gotas, un pulverizador de llama, un reactor de cuarzo, un colector de partículas y una bomba de vacío. El nebulizador ultrasónico genera gotas y las gotas generadas son arrastradas hacia una llama de difusión de alta temperatura por un gas portador. El secado, la evaporación, la descomposición, la cristalización y la disolución de la gota toman lugar durante la difusión de la llama. Se utiliza propano y oxígeno como fuel y un oxidador para generar la difusión de la llama³². La FSP permite ajustar la velocidad de producción, la temperatura de la llama, el tiempo de residencia de las partículas en la llama y el crecimiento de las partículas³³.

La Tabla III resume los diferentes procesos de aerosol³⁴ por medio de los cuales se puede realizar la síntesis de partículas nanométricas o nanoestructuradas dependiendo de las fuentes utilizadas para la descomposición del aerosol y de la distribución del tamaño de partículas o las gotas del aerosol.

Tabla III Procesos de aerosol para la síntesis de materiales nanométricos o nanoestructurados

Forma de descomposición del aerosol				
Reactores de "hot wall" ^{19,27}	Llama ^{35,36}	Llama Autosostenida ³⁷	Síntesis de aerosol por autocombustión ^{38,39}	Preparación de películas delgadas por aerosol ⁴⁰
Distribución del tamaño de la gota/tamaño de partícula				
Partículas o gotas monodispersadas				Partículas o gotas polidispersadas
Evaporación-condensación ⁴¹	Vía electro spray aerosol ⁴²	Atomización de "twin fluid"		Atomización ultrasónica

I.2.2.7 Ventajas y Desventajas del método de Spray Pirólisis (SP)

Muchas son las ventajas del método de SP, entre las cuales puede destacarse la síntesis de nanopartículas estequiométricas respecto a la disolución precursora. En condiciones de excelente nivel de mezcla en la disolución precursora, se garantiza la homogeneidad en las propiedades funcionales finales de los materiales obtenidos.

Los diferentes autores^{19,16,28} han encontrado múltiples ventajas del método, las más importantes se numeran a continuación:

- Formación de partículas de tamaño nanométrico,
- Alta pureza,
- Partículas muy homogéneas con composición estequiométrica,
- Distribución estrecha de tamaño de partícula,
- Sencillo control de la morfología como función de la naturaleza del precursor y condiciones experimentales,
- Obtención de partículas densas, compactas o huecas,
- Geometría esférica,
- Facilidad para la síntesis de materiales multicomponentes de alta homogeneidad composicional,
- Alta velocidad de producción,
- Producción continua del material,

- No requiere un sistema de ultra alto vacío.

Los inconvenientes del método⁴³ se enumeran a continuación:

- Diferente solubilidad de los reactivos precursores,
- Fenómenos de segregación en los materiales multicomponentes,
- Dificultad en la síntesis de materiales con diferentes velocidades de reacción química,
- Dificultad de síntesis a diferente presión de vapor,
- Dificultad de síntesis en condiciones de diferentes velocidades de nucleación y crecimiento,
- Formación de posibles aglomerados en la fase gaseosa,
- Bajas velocidades de producción.

Muchos de los cristales formados son virtualmente inseparables debido a la formación de una red tridimensional. Por este motivo varios autores^{43,45} han desarrollado métodos para mejorar el método de SP mediante la utilización de aditivos como en el caso del método de spray pirólisis con sal asistida (SASP). En éste método se incorporan sales tales como NaNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 y KCl para promover la nucleación, prevenir la aglomeración de las partículas, dando lugar a nanopartículas de tamaño uniforme en un rango de varios nanómetros a décimas de nanómetros.

Otra alternativa es el desarrollo de un método de spray pirólisis de baja presión o la utilización de reactores de aerosol de flujo laminar para la producción de nanopartículas cien veces más rápido que los métodos CSP y SASP^{44,45}.

I.3 Los materiales Luminiscentes

Otro de los aspectos importantes en esta memoria tiene que ver con los materiales luminiscentes. El origen de las investigaciones relacionadas con la luminiscencia radica en los experimentos realizados a principios del siglo XX en torno a los fenómenos de radiactividad⁴⁶. William Crookes (1832-1919) inventó un aparato que le permitiría contar "ciertas partículas muy energéticas" conocidas actualmente como partículas alfa. El aparato, conocido como dispositivo de

Croques, consistía en la emisión de un pulso de luz visible del sulfuro de zinc, cuando una partícula alfa chocaba contra él.

De acuerdo con los diferentes autores^{47,48,49}, la definición más simple de un material luminiscente consiste en una sustancia que transforma la energía, bien sea de la luz visible, de la luz ultravioleta o de señales mucho más energéticas como los rayos X, los rayos gamma, pero en todos los casos la transformación de la señal luminiscente es siempre luz visible.

El fenómeno de la luminiscencia se entiende como el proceso por el cual un material genera radiación no térmica. La luminiscencia es la emisión de luz por medios diferentes a la combustión a temperaturas más bajas que las requeridas por la combustión. Cuando ciertos materiales absorben varios tipos de energía, una parte de la energía se emite como luz.

El proceso de transformación de la energía se lleva a cabo mediante la ocurrencia de fenómenos físicos y químicos, algunos de los cuales son muy conocidos como el efecto fotoeléctrico, resultado de la interacción de una partícula de luz visible, ultravioleta, X o gamma con un electrón del material luminiscente (punto oscuro) en donde la partícula de luz cede toda su energía al electrón mismo que es arrancado de su posición y se desplaza con gran energía cinética. Otro efecto conocido es el efecto Compton, según el cual la partícula de luz incidente interacciona con un electrón orbital del material luminiscente cediendo sólo parte de su energía, a la vez que es desviada de su trayectoria original. El electrón adquiere energía cinética.

Este proceso de luminiscencia se puede resumir en dos pasos:

- En el primer paso, la energía incidente hace que los electrones de los átomos del material absorbente se exciten y salten de las órbitas internas de los átomos a las órbitas exteriores.
- En el segundo paso, los electrones caen de nuevo a su estado original, emitiendo un fotón de luz.

El intervalo entre los dos pasos puede ser corto (menos de 0.0001s) o largo (muchas horas). Si el intervalo es corto, el proceso se llama fluorescencia; si el intervalo es largo, el proceso se llama fosforescencia. En ambos casos, la luz producida es casi siempre de menos energía, es decir, de mayor longitud de onda que la luz excitante.

Existen diversas variedades de luminiscencia en función de la energía responsable del fenómeno, las cuales están resumidas en la Tabla IV.

Tabla IV Variedades de luminiscencia y agente responsable del fenómeno.

Variedades de luminiscencia	Responsable del fenómeno
Fotoluminiscencia	Interacción de fotones ópticos (ultravioleta, visible, infrarrojo)
Termoluminiscencia	Fosforescencia producida en un material al ser calentado a una temperatura por debajo del rojo
Bioluminiscencia	Enzimas y organismos vivos
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras de ultra alta frecuencia o ultrasonidos
Radioluminiscencia	Acción de materiales radiactivos
Roentgenluminiscencia	Rayos X de alta energía al bombardear ciertos materiales
Anodoluminiscencia ionoluminiscencia	Acción de ánodos o iones sobre el material.
Catodoluminiscencia	Excitación por Rayos catódicos
Triboluminiscencia	Movimientos mecánicos (fricción o frotación de ciertos materiales).
Quimioluminiscencia	Red de energía que surge de las reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico. Corrientes eléctricas o excitación de electrones

En el proceso de luminiscencia, la energía incidente excita los electrones de un material luminiscente de la banda de valencia a la de conducción. Los electrones excitados durante la luminiscencia caen a niveles de menor energía. En algunos casos pueden recombinarse con los huecos.

En un cristal real, la banda prohibida contiene un conjunto discreto de niveles metaestables aceptores y donores. Estos niveles son generados por las imperfecciones intrínsecas del material o mediante la presencia de impurezas llamadas activadores. En este caso, las radiaciones ionizantes generan pares de agujeros o huecos y electrones que se trasladan por las bandas de valencia y conducción. La mayoría vuelve en forma inmediata al estado fundamental. Este proceso puede estar acompañado o no por emisión de luz, (la gran mayoría de las recombinaciones son no radiativas), pero una fracción es capturada en los niveles trampa. Según la profundidad del nivel de energía de estas trampas, los portadores pueden liberarse con alguna facilidad a temperatura ambiente o permanecer en ellas durante un tiempo considerable. Los electrones liberados pueden recombinarse con los huecos en centros de luminiscencia, y el exceso de energía se irradia como fotones visibles ó cercanos al visible. Cuando se eleva la temperatura de la muestra, aumenta la probabilidad de escape y

recombinación, siendo el momento de observarse el fenómeno termoluminiscente (TL). Para cada nivel trampa (a partir de una cierta temperatura) ocurre una liberación significativa de portadores de carga. Ello se refleja en la aparición de picos en la intensidad TL emitida en función de la temperatura de la muestra. Esta curva se la conoce como curvas de brillo ("glow"). En la misma se incluyen todas las longitudes de onda emitidas por la muestra. Si se grafica la intensidad total de la luz emitida en función de la longitud de onda, se obtiene la curva de emisión espectral.

La Fig 5 esquematiza el proceso de cambios de energía durante la luminiscencia. En el punto marcado con el número 1 los pares electrón-hueco se crean excitando electrones hacia la banda de conducción o hacia una trampa. En el punto 2, los electrones pueden ser térmicamente excitados de una trampa a otra o la banda conducción. En el punto 3, los electrones pueden caer a niveles activadores superiores (donantes) y progresivamente a niveles aceptores más bajos, emitiendo luz visible⁵⁰.

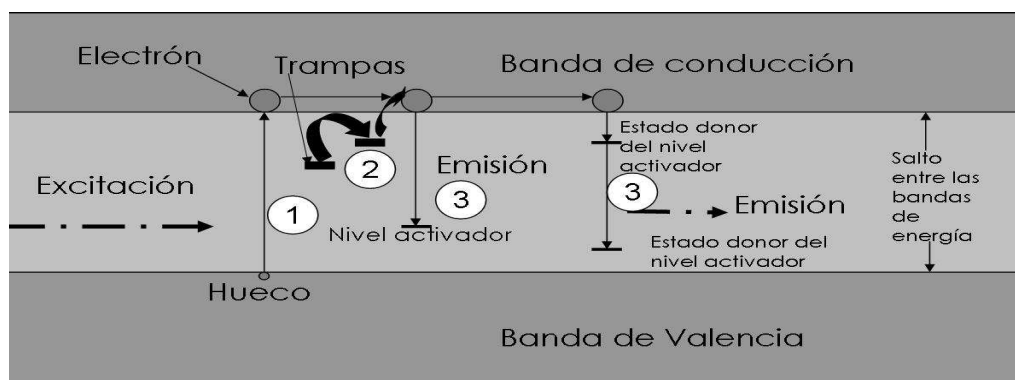


Fig 5 Posibles transiciones energéticas durante la luminiscencia⁵⁰.

Dentro de las propiedades de los materiales fosforescentes, el brillo que exhiben los materiales al ser excitados, su distribución espectral y el tiempo de decaimiento han sido definidos como los parámetros más importantes de evaluar⁵¹, al igual que la estabilidad térmica de las fases fosforescentes.

La eficiencia de la luminiscencia, los espectros de emisión y los tiempos de vida en el estado excitado son factores que están directamente influenciados por las fases cristalinas y la temperatura. Los cambios de fase en el caso de nanopartículas modifican la señal de luminiscencia.

I.3.1 Propiedades funcionales de los materiales de las Tierras raras.

Los elementos conocidos como tierras raras, deben su nombre a su escasa abundancia, aunque cada vez son menos raras y más fáciles de encontrar, lo conforman los elementos del grupo de los lantánidos (desde el Ce $Z=58$ al Lu $Z=71$), el lantano ($Z=57$), el ytrio ($Z=39$), y el escandio ($Z=21$). Presentan propiedades derivadas de su configuración electrónica cuyos orbitales $4f$ se encuentran parcialmente rellenos, donde es común la disminución del radio iónico a medida que aumenta el número atómico lo cual se conoce como contracción lantánida⁵² y el aumento de la electronegatividad a medida que avanza en la serie. La primera tierra rara descubierta fue el Ytrio en 1794 por J. Gadolín y la última, el lutecio se descubrió hacia 1907. La gran diferencia en tiempo radica en la gran dificultad en la separación mediante métodos analíticos debido a que sus propiedades químicas son bastante similares. Las tierras raras se emplean en diferentes tipos de materiales funcionales como es el caso de las aleaciones de neodimio-hierro-boro o cobalto-samarium que forman imanes permanentes; los fosfatos de bario y europio en películas sensibles a los rayos-X que permiten la obtención de radiografías de buena calidad con sólo la mitad de exposición del paciente a la radiación; los granates sintéticos a base de ytrio-hierro o ytrio-aluminio, tienen un buen mercado como piedras preciosas artificiales pero además se usan en la industria de las telecomunicaciones como filtros de microondas, en el campo de la industria cerámica (circonia estabilizada con ytria); en el campo de la metalurgia la utilización de aditivos de tierras raras como es el caso del Ce o en el proceso de catálisis (óxidos de Ce)⁵³, además de la utilización de los sulfuros de TR como materiales ópticos en la región del infrarrojo⁵⁴.

Las transiciones ópticas de las tierras raras están frecuentemente confinadas a estrechos rangos de longitud de onda, los cuales las hacen ópticamente diferentes a la mayoría de los elementos de transición. Este comportamiento resulta de las transiciones en el subnivel $4f$, donde los electrones están en niveles discretos de energía más que en una estructura de bandas. Los fuertes cambios de energía de las excitaciones $4f$ en los átomos emitidos son utilizados como colores fosforescentes en pantallas de televisión, monitores de computadores y lasers⁵⁵, aplicación en la que está centrada esta Memoria de Tesis Doctoral, y que se ampliará a lo largo de la misma.

Los estudios espectroscópicos de los elementos de tierras raras de los últimos años se han concentrado en la transición $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^9 4f^{n+1}$ (M_{45}) como prueba del cambio de estado electrónico. Esta transición es importante en los fenómenos físicos-químicos, perteneciendo a las interacciones orbital-spin, en acoplamiento intermedio y rehibridización de los niveles resultantes. Estos efectos son naturalmente el origen de la mayoría de las importantes propiedades magnéticas, químicas, ópticas y electrónicas de los elementos de las tierras raras⁵⁶. El conocimiento del estado de oxidación de los materiales es de considerable importancia en vidrios activados ópticamente, materiales magnéticos, e innumerables aplicaciones donde la elaboración de un material implique la utilización de las tierras raras.

1.3.1.1 Propiedades luminiscentes de los óxidos de tierras raras

Los óxidos de tierras raras dopados juegan un papel muy importante en aplicaciones ópticas, en dispositivos de emisión de campo, por su eficacia en la emisión de la luz roja luminiscente^{57,58}. Desde los inicios de la fabricación de la televisión en color, una de las mayores debilidades fue la de la emisión del rojo, en comparación con las tonalidades verdes y azules. Los únicos materiales fosforescentes rojos disponibles ($Zn_{0.2}Cd_{0.8}S:Ag$ y $Zn_3PO_4)_2:Mn$) no eran ideales para convertir los electrones de alta energía de los tubos de rayos catódicos en luz roja^{59,60}. En los años sesenta, son descubiertos nuevos materiales fosforescentes rojos, basados en la emisión del ion Eu^{+3} . Estos materiales emiten colores rojos casi monocromáticamente⁶¹. El Eu es uno de los elementos de TR más abundantes y menos costosos, convirtiéndose en el mercado en uno de los elementos preferidos como emisor de luz roja fosforescente en dispositivos de paneles de plasma y otros equipos electroluminiscentes, (y en ocasiones Er^{62}). La cantidad de Eu utilizada es relativamente pequeña (cerca de 40 toneladas/año), aunque su valor comercial es de 300 millones de dolares por año (dato del año 2005)⁵⁵.

Dentro de estos materiales, sus propiedades fosforescentes (eficiencia de la luz emitida) con distribuciones homogéneas de centros activadores⁶³ en el material anfitrión y con un tamaño nanométrico impulsan la investigación hacia nuevos métodos de síntesis de nanopartículas ^{64,65,66}.

Los materiales nanocristalinos y nanofásicos ofrecen nuevas posibilidades en aplicaciones de materiales fosforescentes avanzados. Las propiedades de estos materiales dependen del alto porcentaje de límites de grano, aunque la influencia de la estructura atómica local y las interfases no están completamente estudiadas. La eficiencia de la luminiscencia de estos materiales está frecuentemente limitada por la dinámica de los iones de TR, los cuales dependen de la interacción con el huésped⁶⁷. Se ha demostrado que la eficiencia de la luminiscencia en materiales nanocristalinos dopados se incrementa al disminuir el tamaño de los cristales⁶⁸. Ultimamente, se ha puesto mucho interés en el desarrollo de métodos confiables que permitan la obtención de materiales fosforescentes^{69,70} haciendose énfasis en el desarrollo de dispositivos de alta resolución los cuales puedan alcanzar un mayor rendimiento y tiempo de vida con un control estricto de sus aspectos morfológicos y estructurales⁷¹.

Los óxidos de Gadolinio se han utilizado en numerosas aplicaciones^{72,73}, al ser activados por Eu^{+3} . Estos se utilizan como efectivos materiales con propiedades fosforescentes para catodoluminiscencia^{74,75} y láseres⁷⁶, por su estabilidad en alto vacío y la ausencia de emisiones de gases corrosivos bajo bombardeo de electrones⁷⁵. El óxido de ytrio dopado con Eu ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$) ha atraído mucho la atención debido a su alta estabilidad química y a su alto brillo en materiales fosforescentes de emisión roja y su utilización como componente rojo en lámparas fluorescentes de baja presión. Recientemente se han utilizado en dispositivos de alta resolución, en dispositivos para proyección en televisores, dispositivos de bajo voltaje como tubos de rayos catódicos, paneles de dispositivos de plasma y en dispositivos de emisión de campo. Diversos autores⁷⁷ han estudiado las características de los óxidos de ytrio dopados con europio, correlacionando su estructura con las propiedades luminiscentes. Muchos estudios se han realizado a partir de síntesis química⁷⁸, en los cuales se han correlacionado las propiedades ópticas y la cristalinidad. También han sido sintetizados por el método de sol-gel^{79,80} condensación de gas, combustión⁸¹, precipitación hidrotermal y solvothermal⁸² y otras técnicas⁸³.

I.3.1.2 Estructura de los óxidos de Tierras raras

Los óxidos de tierras raras han sido estudiados por diversos autores, entre ellos fue Victor Goldschmidt (1888-1947) en 1925 el primero en clasificarlos y proponer el primer diagrama de fases. Se han identificado cinco diferentes estructuras cristalinas polimórficas para los sesquióxidos de tierras raras.

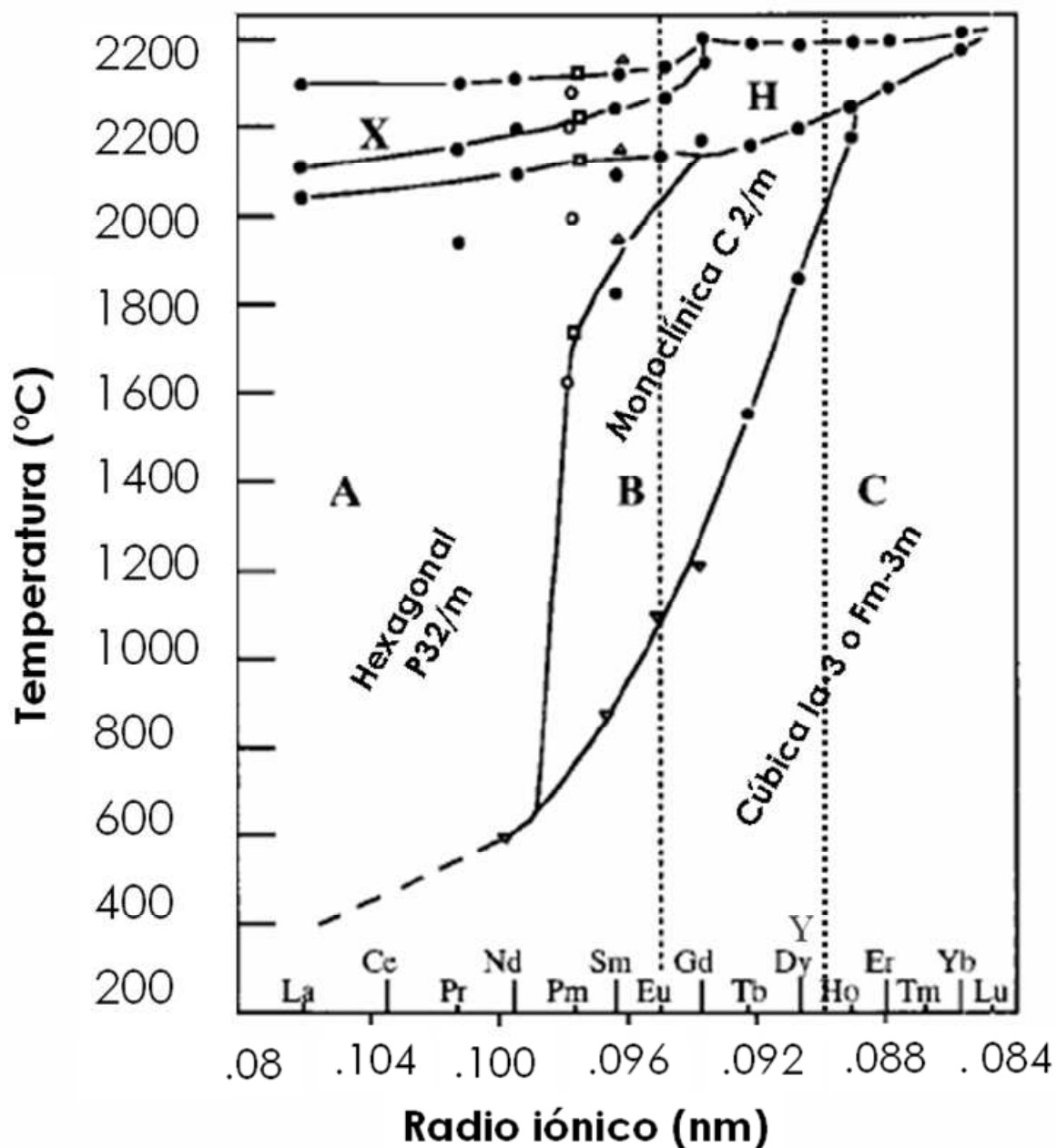


Fig 6 Diagrama de fase de estabilidad de las diferentes estructuras de las tierras raras según la temperatura (°C) y el número atómico. A: Hexagonal, B: Monoclínica, C: Cúbica (Referencia: Adachi et al⁸⁴).

En la Fig 6 se muestra el diagrama de fases de estabilidad de las diferentes estructuras de los óxidos de tierras raras según la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y el radio iónico⁸⁴. A bajas temperaturas, por debajo de los 2000°C se han designado tres polimorfos^{85,86}, A (hexagonal), B (monoclónica), y C (cúbica). Por encima de 2000°C se han identificado los polimorfos H (hexagonal de alta temperatura) y X (cúbico de alta temperatura)^{87,88}. Estos polimorfos se muestran en la Fig 7.

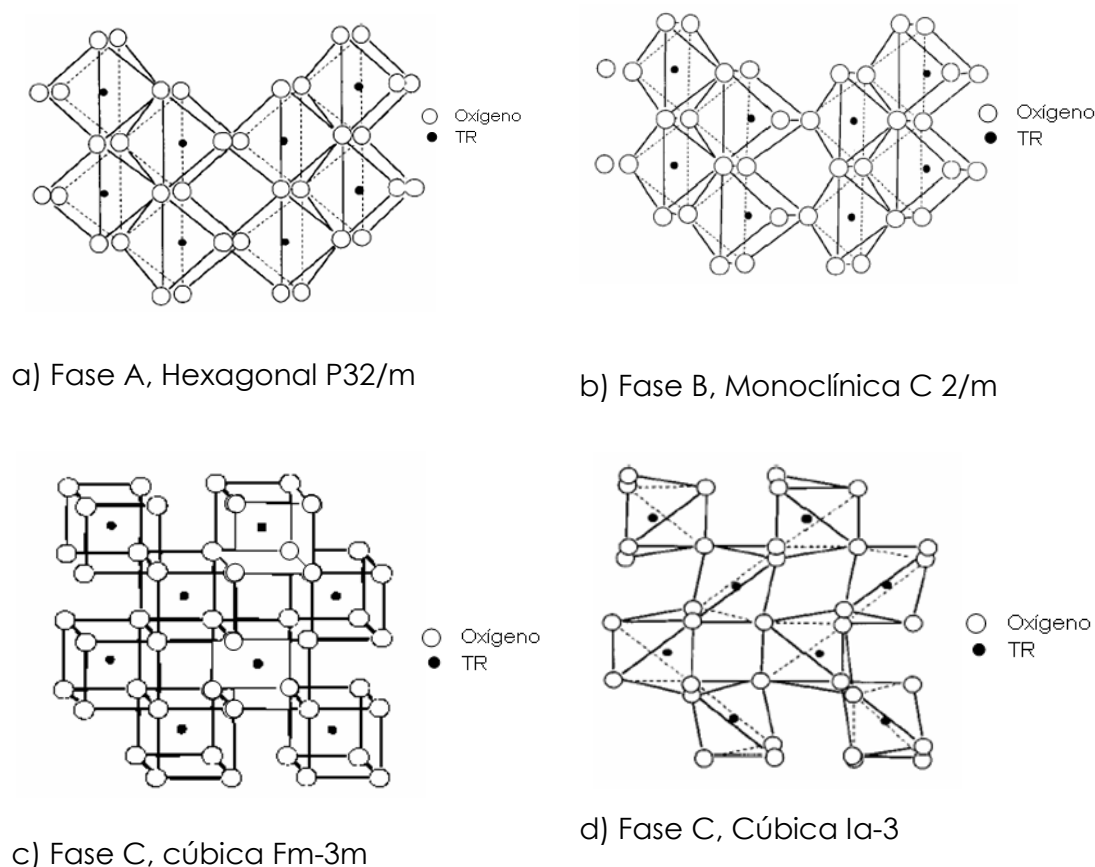


Fig 7 Estructuras cristalinas polimórficas de los óxidos de tierras raras.

La estructura tipo A, hexagonal, de grupo espacial P32/m (Fig 7a), puede ser descrita como tetraedros de estructura OR_4 unidos por tres de sus ejes formando un complejo catión $(\text{RO})^{n+}$ separados por iones O^{2-} .

La estructura B, monoclónica, de grupo espacial C 2/m, (Fig 7b) es muy similar a la estructura tipo hexagonal A pero los tetraedros han sido distorsionados perdiéndose la simetría trigonal⁸⁹. En el caso de los óxidos de Gd_2O_3 y Y_2O_3 , su estructura es similar a la forma B del sesquioxido de samario

Sm_2O_3 donde el Gd^{+3} y el Y^{+3} substituye al Sm^{+3} con una unidad hexamolecular. Las posiciones cristalográficas se han resumido en la Tabla V

Tabla V Información cristalográfica y posiciones Wyckoff de la fase monoclinica C 2/m

Átomo	Posición Wyckoff	U	v	Posiciones atómicas	
Gd1/Y1	4i	0,6349	0,4905	u, o, v	$u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v$
Gd2/Y1	4i	0,6897	0,1380	u, o, v	$u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v$
Gd3/Y1	4i	0,9663	0,1881	u, o, v	$u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v$
O1	4i	0,128	0,286	u, o, v	$u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v$
O2	4i	0,824	0,027	u, o, v	$u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v$
O3	4i	0,799	0,374	u, o, v	$u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v$
O4	4l	0,469	0,344	u, o, v	$u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v$
O5	2b			$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$
O6	2b			$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$
GE: 12					

La fase cúbica tipo C presenta dos tipos de simetría, la estructura Fm-3m con estructura tipo fluorita (Fig 7c) y la estructura cúbica con simetría Ia-3 con estructura tipo bixbita (Fig 7d).

La fase cúbica Fm-3m con estructura fluorita desordenada (CaF_2), es similar al óxido de gadolinio y telurio $\text{Gd}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ (JCPDS 37-1400). El intercambio de iones es debido al radio iónico similar en la coordinación octaédrica que tienen los iones (Te^{+4} : 0.111nm, Eu^{+3} : 0.095nm, Gd^{+3} : 0.094nm)⁹⁰. Esta estructura pertenece a la clase hexaoctaédrica de tipo 4/m \cdot 3 2/m⁹¹. La información cristalográfica se encuentra resumida en la Tabla VI.

Tabla VI Información cristalográfica y posiciones Wyckoff de la fase cúbica de simetría Fm-3m

Átomo	Posición Wyckoff	Posiciones atómicas
Gd	4a	0,0,0
O	8c	$\pm 1/4, 1/4, 1/4$
GE: Fm-3m		

La estructura cúbica tipo bixbita es común en los óxidos de tierras raras, con cationes coordinados de orden seis, tipo Mn_2O_3 , con una celda unidad grande que contiene 16 moléculas donde los átomos de Mn^{+3} han sido substituídos por iones de tierras raras (Gd^{+3} , Y^{+3}). Su estructura puede ser derivada de la estructura tipo fluorita (CaF_2) por doblado del parámetro de red por

eliminación de un cuarto de los átomos de oxígeno⁹². Esta estructura pertenece a la clase diploédrica tipo $2/m-3$ ⁹³. La información atómica está resumida en la Tabla VII. Estudios realizados, sobre la estructura bixbita⁹⁴ han demostrado que ésta es muy resistente a la amorfización aun en temperaturas criogénicas.

Tabla VII Información cristalográfica y posiciones Wyckoff de la fase cúbica con simetría Ia-3

Atomo	Posición Wyckoff	Posiciones atómicas			
Gd/Y	8a	1/4,1/4,1/4	1/4,3/4,3/4	3/4,1/4,3/4,	3/4,3/4,1/4
Gd/Y	24d	u,0,1/4	1/4,u,0	0,1/4,u	
		u,1/2,1/4	1/4,-u, 1/2	1/2,1/4,-u	
O	48e	xyz	x,-y,1/2-z	1/2-x,y,-z	x-, 1/2-y,z
		zxy	1/2-z,x,-y	-z,1/2-x,y	z,-x,1/2-y
		yzx	-y,1/2-z,x	y,-z,1/2-x	1/2-y,z,-x
GE: Ia-3 u=-0.034, x=0.375,x=0.385, y=0.162,z=0.4					

La transformación de fase de C a B o a A ocurre para los sesquióxidos de tierras raras con un incremento de la temperatura (esto ocurre principalmente en cationes de mayor radio iónico)⁹⁵ tal y como se puede observar en el diagrama de fases mostrado en la Fig 6.

Los análisis térmicos realizados sobre óxidos de tierras raras a temperaturas hasta 2600°C⁹⁶, han permitido clasificar la temperatura de transición de las fases de óxidos (matriz y dopante) de Gd₂O₃ y Eu₂O₃, tal y como se resume en la Tabla VIII.

Tabla VIII Temperaturas de transformación de los polimorfos de óxidos de tierras raras según Shevthenko et al ⁹⁶ y Kang et al 2001⁹⁷.

Oxido de tierra rara	Transformación polimórfica Temperatura transición °C
Gd ₂ O ₃	C→B, 1400 B→A, 2170 B→H, 2170 A→H, 2200 H→X, 2370
Eu ₂ O ₃	C→B, 1100 B→A, 2040 A→H, 2140 H→X, 2180
Y ₂ O ₃	A→H, 2390 C→H, 2390 C→B, 1200*

De las estructuras descritas anteriormente, la fase cúbica Ia-3 resulta interesante debido al comportamiento que presenta al ser dopada con iones de tierras raras. Los óxidos de Gd₂O₃ o Y₂O₃ presentan una estructura cristalina favorable como huésped. Los iones de tierras raras (Eu⁺², Eu⁺³, Ce⁺³, Tm⁺³, Tb⁺³, Nd⁺³) y los iones de los metales de transición (Cr⁺³, Mn⁺²) son comúnmente utilizados como centros de luminiscencia⁹⁸. Al ser dopada la matriz con Eu⁺³, (activador) éste ión ocupa las dos posiciones cristalográficas diferentes, es decir, las posiciones de simetría C₂ y S₆ dentro de la estructura de la fase Ia-3. Los iones reemplazan los del anfitrión en la misma posición debido a que presentan un radio iónico similar, Eu⁺³ (0.95Å), Gd⁺³ (0.94Å) o Y⁺³ (0.9Å) dando lugar a la formación de una solución sólida sustitucional.

Como resultado de la excitación por una fuente de energía externa, como un haz de electrones o de fotones, se produce una transferencia de energía diferente para cada una de las dos posiciones cristalográficas⁹⁹ que

ocupa el ión dopante (Eu). La energía del nivel electrónico 5D_0 del ion Eu^{+3} en la posición S_6 es ligeramente superior (87 cm^{-1}) que la correspondiente al nivel electrónico 5D_0 de la posición C_2 . Esto se puede observar en los máximos de intensidad relativa del espectro de emisión después de la excitación. La longitud de onda de las transiciones electrónicas correspondientes a las transiciones desde el nivel electrónico $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0-4$) en la matriz de $Gd_2O_3:Eu$ se pueden correlacionar con las siguientes transiciones: la transición electrónica $^5D_0 \rightarrow ^7F_1(S_6)$, con dos máximos de intensidad relativos a una longitud de onda λ de 615 y 629 nm, la transición electrónica entre los estados $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ se presenta a una longitud de onda de 625 nm (C_2), las transiciones entre los estados electrónicos $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ alrededor de 697 nm y $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ cerca de 526 nm. Dichas posiciones se encuentran en la zona de longitudes de onda de emisión del rojo. Aunque el $Y_2O_3:Eu^{+3}$ es isoestructural con la matriz de $Gd_2O_3:Eu^{+3}$, las transiciones electrónicas entre los estados correspondientes al elemento anfitrión (líneas de excitación y de emisión) varían ligeramente debido a la diferencia en el radio iónico entre el elemento dopante y los elementos constituyentes de la matriz, concentración del ión dopante, homogeneidad de los centros activadores, tamaño de partícula del material anfitrión, número de defectos, morfología de las partículas¹⁰⁰, etc...

Para concluir el presente capítulo, cabe destacar que el método de spray pirólisis es utilizado en la actualidad como un método de síntesis adecuado para la obtención de partículas o polvos con alta pureza en un amplio rango de composición, estrecha distribución del tamaño de partícula y morfología esférica a escala nanométrica¹⁰¹. En el caso de dispositivos luminiscentes, el interés radica en obtener partículas nanoestructuradas con una distribución uniforme de los centros de activadores en la matriz del material huésped (Gd_2O_3 y Y_2O_3). Además dichas partículas deben tener un rango estrecho en el tamaño de partícula, superficie específica óptima, morfología esférica y con ausencia de aglomerados para la mejora de la eficacia y un aumento de la intensidad de la emisión de luz para la utilización en dispositivos de mayor contraste y resolución

^{102,103,104}.

A la vista de lo descrito en esta Memoria de Tesis Doctoral se plantea la síntesis de materiales nanoestructurados de óxidos de Gadolinio dopados con Eu

y óxidos de Y dopados con Eu, por el método de spray pirólisis con el fin de diseñar nuevos materiales con propiedades luminiscentes mejoradas.

I.4 Referencias bibliográficas

¹ Cao Guozhong "Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties & applications", *Imperial Collage Press*, 176, (2004).

² Ocampo R. E. "Nanotecnología y Arquitectura, Advanced & Emergent Building Materials Consulting for Architects", *Revista Construcción y Tecnología, Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C.*, **10**, [117], 28-35, (1998).

³ Gonzalez A. L., and Noguez Cecilia "Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles", *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, special issue on Nanomorphology*, **4**, 231-238, (2007).

⁴ Siegel R. "Nanophase materials". *Enciclopedia of Applied Physics* **11**, 173-200, (1994).

⁵ Alario y Franco M.A. "De superconductores y otros materiales", *Real Academia de Ciencias exactas, físicas y naturales*, pag. 49, (1993).

⁶ Chakravorty D., Giri A.K. "Nanomaterials: in Chemistry of Advanced Materials", C.N.R. Rao (Editor), *Blackwell, Londres*, (1992).

⁷ Selvan S.T. Bullen C. Ashokkumar M., Mulvaney P. "Synthesis of Tunable, Highly Luminescent QD-Glasses through Sol-Gel", *Processing of Advanced Materials*, **13**, 985, (2000).

⁸ Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science", *Academic Press, Boston USA* 787-837, (1990).

⁹ Okuyama K., Lenggoro I. W. "Preparation of nanoparticles via spray route" *Chemical Engineering Science*, **58**, 537-547, (2003).

¹⁰ Ulrich G.D. "Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames", *Combustion Science and Technology*, **4**, 47-51, (1971).

¹¹ Scheibel H.G., Porstendorfer J., "Generation of monodispersed Ag-aerosol and NaCl aerosol with particles diameters between 2 and 300nm", *Journal of Aerosol Science*, **14** [2], 113-126, (1983).

¹² Pfund A.H., "Bismuth black and its applications", *Physical Review*, **35** [2], 1434-1450, (1930).

¹³ Siegel R. W., "Cluster assembled nanophase materials", *Annual Review of Material Science*, **21**, 59-578, (1991).

¹⁴ Suzuki M., Kagawa M., Syono Y., Hirai T., "Synthesis of ultrafine single component oxide particles by spray ICP technique", *Journal Material Science*, **27** [3], 679-684, (1992).

¹⁵ Gleiter H. "Nanocrystalline materials", *Prog. Material Science*, **33** [4]. 223-315, (1989).

¹⁶ Che S., Sakurai O., Shinozaki K., Mizutani N. "Particle structure control through intraparticle reacciones by spray pyrolysis", *Journal of Aerosol Science*. **29**. [3], 271-278, (1998)

¹⁷ Bohac P., Gauckler L., "Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications", *Chemical Spray Deposition of Ceramic Films*, 271-294, (2000).

¹⁸ Blandenet G., Court, M., Lagarde Y., "Thin layers deposited by the Pyrosol process", *Thin solid Films* **77**, 81-90, (1981).

¹⁹ Messing G., Zhang S.Ch., Jayanthi G., "Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis", *Journal of American Ceramic Society*, **76** [11], 2707-2726, (1993).

²⁰ Eslamian M., Ahmed M., Asgriz N., "Modelling of nanoparticle formation during spray pyrolysis", *Nanotechnology*, **17**, 1674-1685, (2006).

²¹ Ishizawa H., Sakurai O., Mizutani N., Kato M., "Homogeneous Y₂O₃ stabilized powder by spray pyrolysis method", *American Ceramic Society Bulletin*, **65**, 1399-1404, (1986).

²² Lang R., "Ultrasonic atomization of liquids", *Journal of Acoustic Society of America*, **34** [68], 6-8,(1962).

²³ Sears J., Huang K., Ray S., Fairbanks H., "Effect of liquid properties on the production of aerosol with ultrasound", *Ultrasonics Symposium Proceedings IEEE*. 131-133, (1977).

²⁴ Nesic S., Vodnik J., "Kinetics of droplet evaporation", *Chemical and Engineering Science*, **46**, 527-537, (1991).

²⁵ Bates, C.W. Jr., Nelson, K.F., Abernathy C.R., Uekita, M., Mooney, J.B. "Effect of the pH on the production of chalcopyrite CuInSe₂ prepared by spray pyrolysis", *Applied Physics Letters*, **43**, [1], 851-852, (1983).

²⁶ Maldonado A., Asomoza R., Canetas-Ortega J., Zironi E.P., Hernandez R., Patino R., Solorza-Feria O. "Effect of the pH on the physical properties of ZnO:In thin films deposited by spray pyrolysis", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **57**, [4], 331-344, (1999).

²⁷ Wang W.N., Lenggoro I.W., Terashi Y., Kim T.O., Okuyama K., "One step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors", *Material science and Engineering B*, **123**, 194-202, (2005).

²⁸ Gurav A., Kodas T., Pluym T., Xiong Y. "Aerosol Processing of Materials", *Aerosol Science and Technology*, **19**, 411-452, (1993).

²⁹ Dubois B., Ruffler D., Odier P., "Homogeneous and fine Y₂O₃ stabilized ZrO₂ powders prepared by a spray pyrolysis method" *Ceramic Powder Processing Science*, 229-236, (1988).

³⁰ Pebler A.R., "Preparation of small particle Stabilized Zirconia by aerosol pyrolysis". *Journal of Material Resources*, **5**, 680-682, (1990).

³¹ Mädler L., "Liquid fed aerosol reactors for one-step synthesis of nano-structured particles", *Proceedings of KONA* **22**, 107-119, (2004)

³² Seo D.J., Kang Y.C., Park S.B., "The synthesis of (Y_{1-x}Gd_x)₂O₃:Eu phosphor particles by flame spray pyrolysis with LiCl flux", *Applied Physics A*, **77**, 659-663, (2003).

³³ Camenzind A., Strobel R., Pratsinis E., "Cubic or Monoclinic Y₂O₃:Eu nanoparticles by one step flame spray pyrolysis", *Chemical Physics Letters* **415**, 193-197, (2005)

³⁴ Milosevic O., Mantic L., Rabanal M.E., Gómez L., Torralba J.M., "Nanoscale particle processing through aerosol routes", *Characterization and*

Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials II, Ceramic Transactions, **198**, 345-352, (2007).

³⁵ Pratsinis S., Vemury S., "Particle formation in gases a review", *Powder Technology*, **88**, 267-273, (1996).

³⁶ Helble J.J., "Combustión aerosol síntesis of nanoscale ceramic powders", *Journal Aerosol Science*, **29**, [5-6], 721-73, (1998).

³⁷ Tani T., Watanabe N., Takatori K., "Emulsion combustion and flame spray synthesis of zinc oxide/silica particles", *Journal of Nanoparticles Research*, **5**, [1-2] 39-46, (2003).

³⁸ Mancic L., Milosevic O., Marinkovic B., de Silva Lopes M.F., Rizzo F., "The influence of urea on the formation process of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting ceramics synthesized by spray pyrolysis method", *Material Science and Engineering B*, **76**, [2], 127-132, (2000).

³⁹ Lee S., Son T., Yun J., Kwon H., Messin G.L., Jun B., "Preparation of BaTiO₃ nanoparticles by combustion spray pyrolysis", *Materials Letter*, **58**, 2932-2936 (2004).

⁴⁰ Patil P.S., "Versatility of chemical spray pyrolysis technique", *Material Chemistry and Physics*, **59**, 185-198, (1999).

⁴¹ Matijevic E., Qiping Z., Partch R. E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols. Silica titania composite particles", *Aerosol Science and Technology*, **22** [2], 162-171, (1995).

⁴² Lenggoro I.W., Okuyama K., Fernandez de la Mora J., Tohge N., "Preparation of ZnS nanoparticles by electro spray pyrolysis", *Journal of Aerosol Science*, **31** [1], 121-136, (2000).

⁴³ Xia B., Lenggoro I., Okuyama K., "Novel route to nanoparticle synthesis by salt assisted aerosol decomposition", *Advanced Materials*, **13**, 1579-582, (2001).

⁴⁴ Lenggoro I.W., Hata T., Iskandar F., Lunden M.M., Okuyama K., "An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis

using a laminar flow aerosol reactor", *Journal of Material Researchers*, **15**, [3], 733-743, (2000).

⁴⁵ Lenggono I.W., Itoh Y., Okuyama K., Kim T.O, "Nanoparticles of a doped oxide phosphor prepared by direct-spray pyrolysis", *Materials Research Society*, **19**, [12], 3534-3539, (2004).

⁴⁶ Thumm W, "Roengten discovery of X Rays", *Physics Teacher*, **13**, [4], 207-214, (1975).

⁴⁷ Chen R., Mc.Keever W.S., "Theory of thermoluminescence and related phenomena", *World Scientific Publisher*, 559, (1997).

⁴⁸ Furetta C., "Handbook of thermoluminescence", *Word Scientific Publishing, Singapore* (1998).

⁴⁹ Mc.Keever W.S., Moscovitch M., Townsend P.D., "Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses", *Nuclear Technology Publishing*, (1995).

⁵⁰ Smith W., "Fundamentos de la ciencia e Ingeniería de Materiales" *Mc Graw Hill*, 715, (1998).

⁵¹ Zych E., Brecher C., Wojtowicz J., Lingertat H., "Luminiscence properties of Ce-actived YAG optical ceramic scintillator materials", *Journal of Luminiscence* **75**, 193-203, (1997).

⁵² Kilttel C. "Introducción a la física del estado sólido". *Editorial Reverté Barcelona*, 527-528, (1976).

⁵³ Maestro D., Huguenin C., "Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century", *Journal of Alloys and compounds*, **225**, 520-528, (1995).

⁵⁴ Amorim H. T., de Araujo M. T., Gouveia E. A., Gouveia-Neto A. S., Medeiros Neto.J.A., Sombra A. S. B. "Infrared to visible frequency upconversion in erbium-doped Ga₂S₃-La₂O₃ chalcogenide glass" *Optical Materials* **10**, [1-3], 241-244, (1998).

⁵⁵ Russell A.M., Lee K.L., "Structure-property relations in Nonferrous metals", *John Wiley & Sons, Inc.* 128, (2005).

⁵⁶ Fortner J.A., Buck C., "The chemistry of the light rare element as determined by electron energy loss spectroscopy", *Applied Physics Letter*, **68**, [26], 3817-3819, (1996).

⁵⁷ Jung D.S., Hong S.K., Lee H.J., Kang Y.C., "Gd₂O₃:Eu phosphor particles prepared from spray solution containing boric acid flux and polymer precursor by spray pyrolysis", *Optical Materials*, **28**[5], 530-535, (2006).

⁵⁸ Bae, J.S. , Yi, S.S. , Kim J.H., Shim, K.S., Moon, B.K., Jeong, J.H., Kim, Y.S. "Crystalline-phase-dependent red emission behaviors of Gd₂O₃:Eu³⁺ thin-film phosphors" *Applied Physics A* , **82**, [2] 369-372, (2006).

⁵⁹ Ithoh S., Kimizuka T., Tonegawa T. "Degradation Mechanism of Low Voltageathodoluminescence of ZnS:Ag,Cl Phosphors Screen under the Panel Sealing Process" *Journal of The Electrochemical Society* **136**, 1819, (1989).

⁶⁰ Swart T.H.C., Sebasebian J.S., Tronier T.A, Jones S.L., "Holloway P.H.. Degradation of zinc sulfide phosphors under electron bombardment", *Journal of Vaccum Science Technology*, **14**, 1697, (1996).

⁶¹ Pires A.M., Santos M.F., Davolos M.R., Stucchi E.B., "The effect of Eu³⁺ ion doping concentration in Gd₂O₃ fine spherical particles" *Journal of Alloys and Compounds*, **344**, 276-279, (2002).

⁶² Hai G., Weiping Z., Min Y., Liren L., Shangda X. "Structure Property and visible upconversion of Er³⁺ doped Gd₂O₃ Nanocystals ",*Journal or Earth Rares*, **22**, [3], 365, (2004).

⁶³ Kim E.J., Kang Y.C., Park H.D. and Ryu S.K. "UV and VUV characteristics of (YGd)₂O₃:Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis from polymeric precursors", *Materials Researche Bulletin*, **38**, [3], 515-524, (2002).

⁶⁴ Vanheusden K., Seager C.H., Warren W.L., Tallant D.R., Caruso J., Hampden-Smith M.J, Kodas T.T., "Green photoluminescence efficiency and free-carrier density in ZnO phosphor powders prepared by spray pyrolysis" *Journal of Luminiscence*, **75**, 11-16, (1997).

⁶⁵ Rabanal M.E., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O., "Síntesis y Evaluación de las propiedades de nanopartículas de Gd₂O₃ dopadas con

centros luminiscentes de Eu mediante spray pirólisis", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **45** [2], 103-108, (2006).

⁶⁶ Okuyama K., Lenggoro I.W., "Preparation nanoparticles of via spray route" *Chemical Engineering Science*, **58**, 537-547, (2003).

⁶⁷ Allieri B., Depero L., Marino A., Sangaletti L., Caporaso L., Spheghini A., Bettinelli M., "Growth and Microstructural analysis of nanosized Y_2O_3 doped with rare earths", *Materials Chemistry and Physics*, **66**, 164-171, (2000).

⁶⁸ Goldburt E.T., Kulkarni B., Bhargava R., Taylor J., Libera M., "Size dependent efficient in Tm doped Y_2O_3 nanocrystalline phosphor", *Journal of Luminiscence*, **190**, 72-74, (1997).

⁶⁹ McKittrick J., Shea L.E., Bacalski C.F., Bosze E.J., "The Influence of Processing Parameters on Luminescent Oxides Produced by Combustion Synthesis", *Displays*, **19**, 169, (1999).

⁷⁰ Rao R. P., "Method of preparing high brightness, shorter persistence zinc orthosilicate phosphor", *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 189-195, (1996).

⁷¹ Milosevic O., Mancic L., Rabanal M.E., Torralba J.M., Yang B.R., Townsend P., "Structural and luminiscence properties of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ phosphor particles synthesized via aerosol", *Journal of The Electrochemical Society* **152** [9], 707-713, (2005).

⁷² Kolisch U., Seifert H.J., Aldinge F., "Phase relationships in the system $Gd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, **257**, 104-114, (1997).

⁷³ Dosel D., Nickkova M., Liu M., Guo B., Liu, Gang-yu, Xia Younan, Hammock B. D., Ian M. Kennedy "Application of fluorescent $Eu:Gd_2O_3$ nanoparticles to the visualization of protein micropatterns", *Proccedings of SPIE* **5699**, (2005).

⁷⁴ Ko M.G, Park J.C, Kim D.K., Byeon S.H. "Low-voltage cathodoluminescence property of Li-doped $Gd_{2-x}Y_xO_3:Eu^{3+}$ ", *Journal of Luminescence*, **104**, [3], 215-221, (2003).

⁷⁵ Bae, J. S., Yi, S. S., Kim, J. H., Shim, K. S., Moon, B. K., Jeong, J. H., Kim, Y. S. "Crystalline-phase-dependent red emission behaviors of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin-film phosphors" . *Applied Physics A*, **82**, [2], 369-372, (2006).

⁷⁶ Brenier A., Boulon G., "New criteria to choose the best Yb^{3+} -doped laser crystals", *Europhysic Letter*, **55**, [5], 647-652, (2001).

⁷⁷ Bhargave R.N., Gallagher D., Welker T., "Doped nanocrystals of semiconductors--a new class of luminescent materials", *Journal of Luminiscence*, **61**, 275-282, (1994).

⁷⁸ Igarashi T., Ihara M., Kusunoki T., Ohno K. "Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor", *Applied Physics Letter*, **76**, 1549-1151, (2000).

⁷⁹ Zhang J., Tang Z., Zhang Z., Fu, W., Wang J. Lin Y. "Synthesis of nanometer $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor and luminescence properties" *Material Science Engineering A*, **334**, 246-249, (2002).

⁸⁰ García Murillo A., "Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de Gd_2O_3 et Lu_2O_3 dopés Eu^{+3} " *Tesis Doctoral L'université Claude Bernard Lyon I*, **173**, (2002).

⁸¹ Qi. Zeming., Shi Chaoshu, "Local structure and luminescence of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ", *Applied Physics Letters*, **81**, [15], 2857-2860, (2002).

⁸² Guo C.W., Cao Y., Xie S.H., Dai W.L., Fan K.N., "Fabrication of mesoporus core shell structure titania microspheres with hollow interiors", *Chemical Communication*, 700-701, (2003).

⁸³ Chien W.C., "Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphors by bicontinuos cubic phase process", *Journal of Crystal Growth*, **290**, 554-559, (2006).

⁸⁴ Adachi G.Y., Imanaka N., "The binary rare earth oxides", *Chemical Review*, **98**, 1479-1574, (1998).

⁸⁵ Shafer M.W., Rustum R., "Rare Earth polymorphism and phase equilibria in rare earth oxide-water systems", *Journal of the American Ceramic Society*, **42**, [11], 563-570, (1959).

⁸⁶ Boulesteix C., "Defects and phase transformation near room Temperature in rare earth sesquioxides, in: Handbook on the physics and chemistry of rare elements" **37**, 321-383, Ed. Elsevier (2007).

⁸⁷ Landolt-Börnstein "Rare earth compounds with elements of group VI (O, S, Se, Te)" Springer Verlag, 359-371, (1982).

⁸⁸ Shevchenko V., Lopato L. M. Nigmanov B.S. Zaitseva Z.A. "Interaction of samarium and gadolinium oxides with yttrium oxide", *Inorganic Matter* **22** [5], 681-685, (2001).

⁸⁹ Caro P.E., "Sur l'existence apparente d'un ion complexe $\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$ ou LnO^+ dans du nombreux composés des terres rares" C.R. Academie. Sc. Paris, 262, (1966).

⁹⁰ Milosevic O., Maric R., Ohara S., Fukui T., "Aerosol synthesis of phosphor based on Eu^{3+} activated gadolinium oxides matrices" Ceramic transactions, Ceramic Processing Science VI, ed. American Society **112**, 101-106, (2001).

⁹¹ Mason B., Bery L.G., "Elements of Mineralogy" W.H. Freeman and Company, San Francisco, 550, (1968).

⁹² Wyckoff, Ralph W.G "Crystal structures", Robert E Krieger Publishing Company Inc. USA, 1897-1994, (1986).

⁹³ Geller S., "Structures of alpha Mn_2O_3 , $(\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.017})_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$ and relation to magnetic ordering", *Acta Crystallographica*, **27B**, 821-828, (1971).

⁹⁴ Tang M., Valdez J. A. , Lu P., Gosnell G. E., Wetteland C. J. Sickafus K. E. "Cubic-to-monoclinic structural transformation in the sesquioxide Dy_2O_3 induced by ion irradiation", *Journal of Nuclear Materials*, **328**, [71], (2004).

⁹⁵ Tang M., Lu P., Valdez J.A., Sickafus K. E., "Ion irradiation induced phase transformation in rare earth sesquioxides Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 " *Journal of Applied Physics*, **99**, 0635141- 0635147, (2006).

⁹⁶ Shevthenko A. V., Lopato L. M. "Thermal Analysis of High Refractory Oxide Systems Thermochim", *Acta*, **93**, 537-541, (1985).

⁹⁷ Kang Y.C., Seo D.J., Park S.B., Park H.D., "Morphological and optical characteristics of Y₂O₃:Eu phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis *Japan Journal of Applied Physics*, **40**, [1], 4083-4086, (2001).

⁹⁸ Maghrabi M., Arafah D.-E., Barham L., Olaimi M. "The effect of rare earth doping on the glow peak positions of LiNaSO₄", *Radiation Measurements*, **42**, [2], 163-169, (2007).

⁹⁹ Forest H., Ban G., "Evidence for Eu⁺³ Emission from Two Symmetry Sites in Y₂O₃:Eu⁺³", *Journal of Electrochemical Society*, **116**, [4], 474-478, (1969).

¹⁰⁰ Buijs M., Meyerink A., Blasse G., "Energy transfer between Eu³⁺ ions in a lattice with two different crystallographic sites: Y₂O₃:Eu³⁺, Gd₂O₃:Eu³⁺ and Eu₂O₃", *Journal of Luminiscence* **37**, 9-20, (1987).

¹⁰¹ Haertling G.H. "Preparation of Nanometer- sized BaTiO₃ Crystallites by Sol- gel Method and Size Effects on Structure", *Journal of American Ceramics Society*, **82**, 797-818, (1999).

¹⁰² Pires A. M., Davolos M.R., Paiva-Santos C.O., Stucchi E. B., Flor J., " New X ray powder diffraction data and rietveldt refinement for Gd₂O₃ monodispersed fine spherical particles", *Journal of Solid State chemistry*, **17**, [1], 420-423, (2003).

¹⁰³ Yi S.S., Bae J.S., Shim K.S., Moon B.K., Seo H.J., Jeong J.H., Kim J.H. "Morphology and crystalline-phase dependent luminiscence of Li- doped Gd₂O₃: Eu³⁺ thin films grown by pulsed laser deposition", *Applied Physics A*, **80**, 727-730, (2005).

¹⁰⁴ Rabanal M.E., Gómez L.S, Khalifa A., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O., "Structural properties of europia-doped-gadolinia synthesized through aerosol", *Journal of The European Ceramic Society*, **27**, 4325-4328, (2007).

II Parte Experimental

II.1 Método Experimental

El proceso de síntesis de las partículas nanoestructuradas del sistema $Gd_2O_3:Eu$ y del sistema $Y_2O_3:Eu$ se ha realizado mediante la técnica de spray pirólisis. En la Fig 8 se muestra el proceso de atomización por ultrasonidos utilizado en la síntesis de las muestras Gd/Eu, donde se han señalado la posición de las soluciones precursoras y la formación del aerosol en el atomizador tal y como se ha explicado en la descripción del método de spray pirólisis (apartado 1.2, página 12).

II.1.1 Equipo de atomización

En el sistema Gd/Eu se utilizó un atomizador constituido por tres transductores piezoeléctricos con una frecuencia de resonancia de 2,1 MHz y un horno horizontal marca Lenton con una temperatura fija de 700°C.

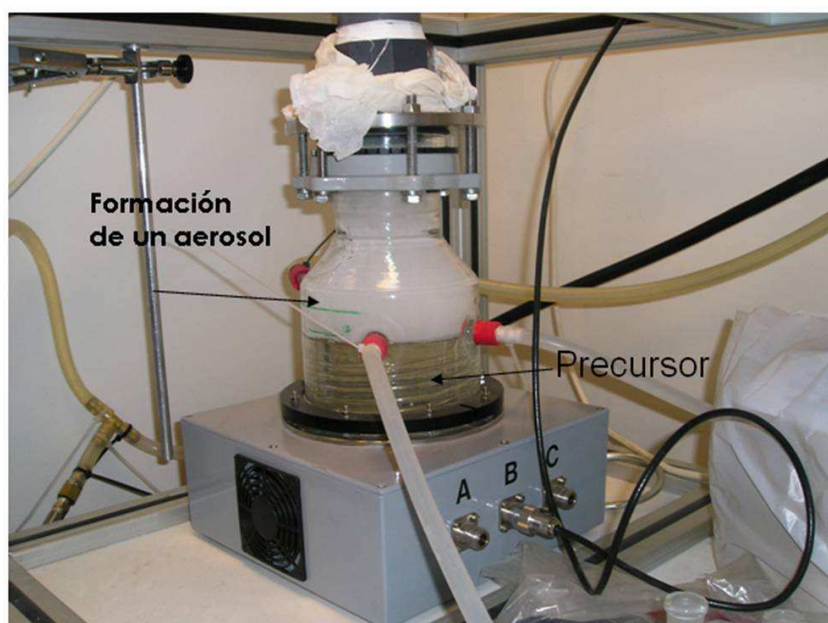


Fig 8 Proceso de generación del aerosol mediante atomización por ultrasonidos realizado en las muestras del sistema Gd/Eu.

Para el sistema Y/Eu se utilizó un atomizador RBI constituido por tres transductores piezoeléctricos con una frecuencia de resonancia de 1,7 MHz y un horno tubular marca ELECTRON con tres zonas de calentamiento independientes. En todos los casos se utilizó aire como gas portador.

II.1.2 Disoluciones precursoras

Las nanopartículas obtenidas fueron depositadas directamente en el tubo de cuarzo y en los colectores acuosos. En todos los casos, el proceso de enfriamiento de las nanopartículas fue lento dentro del horno.

Las disoluciones precursoras se han preparado con la misma concentración total (0.1M) a partir de los correspondientes nitratos hidratados:

- a) Sistema $Gd_2O_3:Eu$. Se han utilizado los precursores $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99,9% de pureza) y $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich, 99,9% de pureza) con diferentes proporciones del elemento dopante, tal y como se resume en la Tabla IX.
- b) Sistema $Y_2O_3:Eu$. Se han utilizado los precursores $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99,9% de pureza) y $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich, 99,9% de pureza), para formar dos soluciones con diferente concentración de Eu, las cuales están resumidas en la Tabla X.

II.1.3 Condiciones experimentales de síntesis

A partir de las dos disoluciones precursoras para cada sistema y según las condiciones experimentales indicadas en la Tabla IX y en la Tabla X se han obtenido las nanopartículas con diferente composición para los sistemas $Gd_2O_3:Eu$ y $Y_2O_3:Eu$, respectivamente.

Tabla IX Condiciones de síntesis y tratamientos térmicos del Sistema $Gd_2O_3:Eu$.

Tipo Horno/Temperatura (°C)	Frecuencia del atomizador (MHz)	Velocidad de flujo (dm ³ /min)	Muestras	Relación molar Gd/Eu	Temperaturas Trat. térmico (°C)/12h
Horizontal/ (700)	2.1	1.5	nn1	0.09/0.01	800-900-1000
			nn2	0.08/0.02	800-900-1000 1100-1200
			nn3	0.07/0.03	800-900-1000 1100-1200
			nn4	0.06/0.04	800-900-1000 1100-1200
			nn5	0.05/0.05	800-900-1000 1100-1200

Tabla X Condiciones de síntesis y tratamientos térmicos del Sistema $Y_2O_3:Eu$.

Tipo Horno/Temperatura (°C)	Frecuencia del atomizador (MHz)	Velocidad de flujo (dm ³ /min)	Muestras	Relación atómica Y/Eu	% atómico Eu	Temperatura Trat. térmico (°C)/12h
Horizontal 200/700/900	1,7	1.0	YEu1	1.9/0.1	2	1000-1100-1200/1300
			YEu2	1.8/0.2	4	1000-1100-1200/1300

En la Tabla XI y en la Tabla XII se muestra la composición molar nominal de las nanopartículas obtenidas de acuerdo a la concentración molar de las disoluciones iniciales que se han preparado (0.1M) tanto para el sistema de $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ como para el sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$, respectivamente. También, se muestra en una columna el porcentaje atómico del Eu considerando para su determinación los átomos de Gd y oxígeno, e ytrio y oxígeno, respectivamente.

Tabla XI Estequiometría de las nanopartículas del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ obtenidas por el método de Spray pirólisis

$Gd_{2-x}Eu_xO_3$				
Muestra	Composición Molar Gd:Eu		Estequiometría Solución Sólida	Porcentaje atómico Eu (%)
nn1	0.09:0.01 <>	(Gd _{0.09} Eu _{0.01} O _{0.3/2})	Gd _{1.8} Eu _{0.2} O ₃	4
nn2	0.08:0.02 <>	(Gd _{0.08} Eu _{0.02} O _{0.3/2})	Gd _{1.6} Eu _{0.4} O ₃	8
nn3	0.07:0.03 <>	(Gd _{0.07} Eu _{0.03} O _{0.3/2})	Gd _{1.4} Eu _{0.6} O ₃	12
nn4	0.06:0.04 <>	(Gd _{0.06} Eu _{0.04} O _{0.3/2})	Gd _{1.2} Eu _{0.8} O ₃	16
nn5	0.05:0.05 <>	(Gd _{0.05} Eu _{0.05} O _{0.3/2})	Gd _{1.0} Eu _{1.0} O ₃	20

Tabla XII Estequiometría de las nanopartículas del sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ obtenidas por el método de Spray pirólisis.

$Y_{2-x}Eu_xO_3$				
Muestra	Composición molar Y:Eu		Estequiometría Solución Sólida	Porcentaje atómico Eu (%)
YEu1	0.095:0.05 <>	$Y_{0.095}Eu_{0.05}O_{0.3/2}$	$Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$	2
YEu2	0.09:0.01 <>	$Gd_{0.09}Eu_{0.01}O_{0.3/2}$	$Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$	4

II.1.4 Propiedades fisico-químicas de las soluciones precursoras

Con el fin de caracterizar la influencia de las propiedades de la disolución precursora para los dos sistemas que se han estudiado en esta Tesis Doctoral, $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ y $Y_{2-x}Eu_xO_3$, se han realizado medidas experimentales de las propiedades fisico-químicas de las dos soluciones precursoras respectivamente, midiendo parámetros como son el pH, la densidad (ρ), la tensión superficial (σ) y la viscosidad (η), los cuales se muestran en la Tabla XIII. Los resultados indican que las dos soluciones precursoras son bastante similares debido a la naturaleza de los reactivos de partida, por lo que se espera que tengan un comportamiento similar durante el proceso experimental para la síntesis de las nanopartículas. Estos valores son análogos a los medidos para todas las demás disoluciones precursoras preparadas.

Tabla XIII Propiedades de las soluciones acuosas iniciales para los sistemas Gd/Eu e Y/Eu.

Propiedad (a 20°C)	$Gd_{1.6}Eu_{0.4}O_3$	$Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$
pH	5.03	4.77
Densidad (ρ) en Kg/m ³	1.02247×10^3	1.02217×10^3
Tensión superficial (σ) en mN/m	65.1	65.8
Viscosidad (η) en mPas	1.0998	1.05796

Al preparar las soluciones precursoras para los dos sistemas estudiados, se ha partido de nitratos de Gd y nitratos de Eu para el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ y de nitratos de Y y nitratos de Eu para el sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$, tal y como ha sido

anteriormente descrito. La viscosidad, la tensión superficial, la densidad y la concentración de las disoluciones precursoras ejercen influencia en el tamaño de la gota. Al cambiar la relación entre los nitratos de Gd y los nitratos de Eu, y entre los nitratos de Ytrio y los nitratos de Eu en la solución acuosa precursora, se debe esperar alguna diferencia en las propiedades de la disolución, sin embargo estas diferencias son casi imperceptibles debido a tener propiedades similares cuando se han medido estas en el laboratorio. Se ha podido estimar un tamaño de gota generada en los dos atomizadores utilizados aplicando la ecuación de Lang (eq. 2. apartado 1.2.2.1 del capítulo de la Introducción). Según esta ecuación, el tamaño promedio de la gota calculado tiene en cuenta el aporte de la tensión superficial de la solución, la densidad y la frecuencia del atomizador. Se asume que una partícula sólida es derivada de una gota después de la descomposición. Se ha estimado un tamaño de gota de $2,42\mu\text{m}$ para el sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ y un tamaño de gota de $2,8\mu\text{m}$ para el sistema $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$.

La estimación del tamaño de partícula es función del tamaño de la gota. Se ha estimado el tamaño de la partícula aplicando la eq. 9 (apartado 1.2.2.5 del capítulo de Introducción) para todas las muestras de los dos sistemas estudiados, teniendo en cuenta factores como el tamaño de la gota, el peso molecular de los precursores, el peso molecular del compuesto resultante, la densidad de la solución y la concentración molar de la disolución precursora. Los cálculos del sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ se han resumido en la Tabla XIV. De acuerdo con estos resultados, el tamaño promedio de la partícula es de $525,8\text{nm}$, aunque se observa una tendencia a disminuir a medida que se incrementa el contenido de Eu, no hay una diferencia significativa relacionada con la proporción del elemento dopante.

Los cálculos para el sistema $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ se resumen en la Tabla XV. En este caso se ha estimado un tamaño de partícula promedio de $1081,5\text{nm}$, sin observarse una variación importante con la diferencia en el contenido de Eu.

Tabla XIV Cálculo del tamaño de partícula para las muestras del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$

Muestra	Masa Molecular Solución Sólida (g/mol)	Masa Molecular precursores g/mol	Concentración (c) (Kg/m ³)	Diámetro partícula (nm)
nn1	361,4402	162,67	44,89	530
nn2	360,384	162,62	44,66	527
nn3	359,326	162,57	44,43	526
nn4	358,268	162,51	44,20	524
nn5	357,21	162,46	43,96	522

Tabla XV Cálculo del tamaño de partícula para las muestras del sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$

Muestra	Masa molecular Solución Sólida (g/mol)	Masa Molecular precursores (g/mol)	Concentración (c) en (Kg/m ³)	Diámetro partícula en nm
YEu1	232.1154	151.75	38.517	1081
YEu2	238.4208	152.07	30.742	1092,6

II.1.5 Cálculo del tiempo de residencia

De acuerdo con lo explicado en el capítulo de síntesis de partículas nanoestructuradas por spray pirólisis (apartado I.2.2, página 21), se ha calculado el tiempo de residencia aplicando la eq. 6, considerando parámetros como son la longitud del tubo utilizado, su diámetro y la velocidad de flujo (Q) del gas portador. El tiempo de residencia se ha calculado tanto para todo el tubo de cuarzo como para la zona de calentamiento para los dos sistemas, estos resultados se observan en la Tabla XVI.

Es evidente que en el sistema Y/Eu el tiempo de residencia tanto en todo el tubo como en la zona de reacción es menor respecto al tiempo de residencia calculado para el sistema Gd/Eu.

Tabla XVI Cálculo del tiempo de residencia para los sistema sintetizados Gd/Eu y Y/Eu

Sistema	Caudal gas portador (m ³ /s)	Longitud del tubo (m)	Radio Tubo (m)	Tiempo residencia en el tubo de cuarzo(s)	Velocidad gota (m/s)	Tiempo residencia en la zona de reacción (s)
Gd/Eu	2.5 x 10 ⁻⁵	1,6	22 x 10 ⁻³	24.33	0.00657	7.6
Y/Eu	1.667x10 ⁻⁵	1,9	15.5x10 ⁻³	21.5	0.088	5.66

II.1.6 Tratamientos Térmicos

Las nanopartículas “as-prepared” obtenidas se han sometido a un posterior calentamiento isotérmico en atmósfera de aire a diferentes temperaturas durante 12 h en un horno de cámara tipo mufla (CHESA) para alta temperatura (1400°C) tal y como se resume en la Tabla IX y en la Tabla X. En la Fig 9 se muestra a modo de ejemplo cómo es un ciclo de temperatura (1000°C durante 12h) realizado sobre las muestras “as-prepared” durante los tratamientos isotérmicos posteriores.

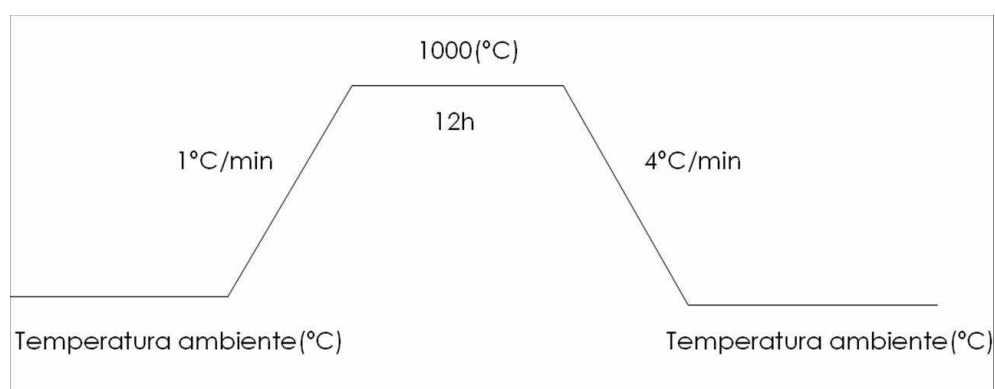


Fig 9 Ejemplo del ciclo del tratamiento térmico empleado en las nanopartículas “as-prepared” para los sistemas Gd/Eu e Y/Eu.

II.2 Técnicas de Caracterización

En el estudio de los materiales sintetizados y sometidos a posteriores tratamientos térmicos se utilizaron diversas técnicas de caracterización para el estudio morfológico, químico y estructural.

II.2.1 Microscopios Utilizados

II.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

- Microscopio electrónico de barrido Philips XL30 con filamento de tungsteno, operado entre 15 y 20 KV, con una resolución de 35Å, detectores de imagen por electrones secundarios y electrones retrodispersados y dotado con detector de energía dispersiva de rayos X EDS (analizador EDAX Dx4). Este microscopio se encuentra ubicado en las instalaciones del Departamento de Ciencia e Ingeniería de materiales de la Universidad Carlos III de Madrid.
- Microscopio electrónico de barrido JEOL 6330F con filamento de emisión de campo, operado entre 10 y 20 KV, con una resolución de 12Å, detector de electrones secundarios. Este microscopio se encuentra ubicado en las instalaciones del Centro de Microscopía "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid.

II.2.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se han empleado diferentes tipos de microscopios electrónicos de transmisión para la evaluación de las propiedades morfológicas, estructurales y químicas de las partículas obtenidas. Las características técnicas de cada uno de ellos se describen a continuación.

- Microscopio electrónico de transmisión Titan 80-300™ operado a 300 KV con cámara CCD multibarrido, modos TEM y STEM, con espectrómetro Gatan para análisis de pérdida de energía de electrones, detector anular HAADF y microanálisis por energía dispersiva de rayos X (analizador EDAX), resolución punto a punto de 2,0Å, límite de información < 1Å en modo TEM y 1,36Å en modo STEM y goniómetro de 25° de inclinación. Permite la obtención de patrones de difracción de electrones. Este microscopio se encuentra ubicado en las instalaciones de Nanoport (FEI) en Eindhoven.
- Microscopio electrónico de transmisión operado a 200kV con filamento de emisión de campo Tecnai TEM G² F20 X-TWIN modos TEM y STEM, con una resolución de 2,5Å (punto a punto) y

resolución de red de 2,01Å en modo TEM y una resolución de 1,8Å en modo STEM, con detector anular HAADF y detector de microanálisis por energía dispersiva de rayos X EDS (analizador EDAX) con sistema informatizado de adquisición de imágenes (cámara CCD multibarrido) y goniómetro de 76° de inclinación. Permite la obtención de patrones de difracción de electrones. Este equipo fue utilizado para la obtención de imágenes STEM en modo tomografía. Se encuentra ubicado en las instalaciones de Nanoport (FEI) en Eindhoven.

- Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 4000 EX, con filamento de hexaboruro de lantano, operado a 400kV con una resolución de 1,8Å (punto a punto), sistema informatizado de adquisición de imágenes (cámara CCD multibarrido) y goniómetro de 25° de inclinación. Permite la obtención de patrones de difracción de electrones. Este microscopio se encuentra ubicado en las instalaciones del Centro de Microscopía "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid.
- Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 3000 F con filamento de emisión de campo, operado a 300kV, con cámara CCD multibarrido, modos TEM y STEM, espectrómetro ENFINA para análisis de pérdida de energía de electrones, detector anular HAADF y microanálisis por energía dispersiva de rayos X ((analizador LINK ISIS 300), con una resolución punto a punto de 1,7Å y goniómetro de 25° de inclinación. Permite la obtención de patrones de difracción de electrones. Este microscopio se encuentra ubicado en las instalaciones del Centro de Microscopía "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid.
- Microscopio electrónico de transmisión operado a 120 KV LIBRA con filamento de emisión de campo con resolución de 2.0Å (punto a punto) equipado con un filtro de energía OMEGA en columna para detección de imágenes con filtros de energía y filtros de pérdidas de energía EELS, con cámara CCD multibarrido. Permite la obtención de patrones de difracción de electrones. Este equipo está ubicado en las instalaciones de la casa matriz de Zeiss.

- Microscopio electrónico de transmisión operado a 200kV con filamento de emisión de campo Tecnai F 20, con resolución de 2.0Å (punto a punto) equipado con detector de energía dispersiva de rayos X EDS, (analizador EDAX TEM Quant). Sistema de revelado digital de negativos (procesado mediante el software Ditabis). Permite la obtención de patrones de difracción de electrones. Este microscopio se encuentra ubicado en las instalaciones del laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad Carlos III de Madrid.

II.2.2 Caracterización morfológica

II.2.2.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se ha utilizado para caracterizar tanto morfológicamente como químicamente las muestras obtenidas.

La utilización de las señales de los detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados ha permitido obtener información superficial (por electrones secundarios) relacionada con la topografía de la muestra, e información más interna (por electrones retrodispersados) con la que se obtiene información química del material y que se diferencia por el contraste de tonos de grises relacionados con la señal de acuerdo con el número atómico Z de los materiales.

Se han utilizado dos microscopios, el microscopio Philips XL 30 y el microscopio Jeol 6330F (FESEM). Con el primero se han obtenido imágenes a magnificaciones hasta 35000 aumentos, variando el voltaje entre 15 y 20KV con una distancia de trabajo de 10mm. El segundo, ha permitido la ampliación de los detalles obtenidos de las observaciones con el detector de electrones secundarios, mediante la observación mediante un filamento de emisión de campo (FESEM) con las ventajas de trabajar a mayor resolución. Las condiciones óptimas de trabajo en FESEM se obtuvieron a 5KV y una distancia de trabajo de 3.3–3.9mm.

II.2.2.1.1 Preparación de muestras para SEM

Las muestras para su observación mediante SEM se prepararon a partir de suspensiones en acetona de los materiales, los cuales fueron dispersados en ultrasonidos. Se utilizaron dos tipos de procedimientos:

Deposición de una gota de la dispersión sobre un portamuestras de aluminio y recubrimiento mediante *sputtering* de una delgada película de oro utilizando el recubridor de oro marca Polaron SC 7610.

Triturado y deposición del polvo sobre un portamuestras de vidrio y recubrimiento mediante *sputtering* de carbono.

II.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión analítica (CTEM)

La microscopía electrónica de transmisión analítica se ha utilizado para complementar la información de la morfología de las partículas y para el análisis químico de las mismas. Se han obtenido las imágenes de campo claro (BF), a bajos aumentos, utilizando aperturas objetivo para mejorar su contraste, combinando dicha herramienta con difracción de electrones. Con ella se ha podido hacer una estadística del tamaño de las partículas obtenidas y obtener detalles referentes a su comportamiento con los tratamientos térmicos.

Como rutina, se realizaron las observaciones en todos los microscopios electrónicos de transmisión mencionados en el apartado II.2.1.2 (página 58).

II.2.2.2.1 Preparación de las muestras para TEM

Las muestras se han preparado a partir de suspensiones en acetona de los materiales obtenidos, los cuales fueron dispersados mediante ultrasonidos. Se utilizaron dos tipos de procedimientos:

a) Deposición de una gota de la dispersión sobre una rejilla de cobre (FF200-Cu, 200mesh) recubierta con una película de formvar (acetato butirato de celulosa) y recubierta con una capa muy delgada de carbono.

b) Triturado del polvo y embutido en resina para corte con ultramicrotomo con cuchilla de diamante y posterior deposición sobre la rejilla de cobre de las mismas características de la deposición anterior.

II.2.2.3 Microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) y Nanotomografía

Con el fin de realizar una caracterización morfológica tridimensional de las nanopartículas obtenidas y mejorar los resultados de las observaciones de TEM, se realizó un estudio tomográfico utilizando la técnica STEM-Tomografía.

La tomografía utilizada en nanotecnología proporciona importante información en el análisis de superficies, evaluación de aspectos como la porosidad, defectos y geometría de los materiales¹. Se ha escogido la técnica de STEM-tomografía utilizando el detector de HAADF debido a sus múltiples ventajas respecto a otras técnicas de caracterización tomográfica².

Las observaciones de tomografía fueron adquiridas automáticamente en el microscopio electrónico TECNAI G2 F20X Twin en modo STEM BF/DF, utilizando el detector anular de alto ángulo en campo oscuro (HAADF) con contraste Z, utilizando un portamuestras Fischione “*single tilt*” Durante el proceso, se realizaron tres etapas, la adquisición, la reconstrucción y la visualización.

Para obtener la mayor cantidad de imágenes en diferentes direcciones, las muestras seleccionadas fueron rotadas sobre un eje de inclinación en un goniómetro en el rango entre 76° y -76° con intervalos regulares de 2° . Se recogieron 76 micrográficas de 1024×1024 pixeles (tamaño de pixel de $1,6\text{nm} \times 1,6\text{nm}$) en un campo de visión de $1,64\mu\text{m}^2$.

El alineamiento se realizó mediante el método de “cross correlation”³. Para la reconstrucción se utilizó el software “*inspect 3d v 2.5 X press Edition*” y para la visualización el software AMIRA. Los resultados han sido consignados en los videos que soportan las imágenes tanto de las series originales (“*series tilt*”) como de las imágenes reconstruídas.

II.2.3 Caracterización Estructural

II.2.3.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para la caracterización estructural y para la determinación del tamaño de dominio cristalino (TDC). El equipo utilizado es un difractómetro automático Philips modelo X'Pert con un voltaje de 40KV y una intensidad de 40mA. La radiación utilizada ha sido la Ka del cobre ($\lambda_1=1,5406\text{\AA}$, $\lambda_2=1,5444\text{\AA}$). La señal K_β ha sido filtrada con un monocromador de grafito. La recogida de datos se realizó mediante el barrido

por pasos entre $2\theta = 10^\circ$ - 100° , con un tamaño de paso de goniómetro de $0,02^\circ$ y un tiempo de contaje de 11s por paso. Este equipo se encuentra ubicado en las instalaciones del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid.

II.2.3.1.1 Preparación de las muestras

Las muestras se han preparado a partir de suspensiones en acetona de los materiales obtenidos, los cuales fueron dispersados mediante ultrasonidos. Los polvos disueltos se depositaron sobre un disco de silicio amorfo.

II.2.3.1.2 Tratamiento de datos de difracción de rayos X: El Método de Rietveld.

El análisis de la información obtenida de los difractogramas de rayos X se ha evaluado mediante el ajuste de perfil del patrón de difracción utilizando para ello el programa *Fullprof*⁴ que permite refinar simultáneamente los parámetros de red y el fondo, obteniendo parámetros reticulares bastante precisos. Dicho programa es una versión modificada del programa DBW de Young y Wiles⁵. El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como los parámetros experimentales, el perfil completo del difractograma, suponiendo que éste es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos se ajustan en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico propuesto. En la determinación de la estructura cristalina, el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra.

En todo el proceso es necesario tener en cuenta los factores que afectan la intensidad de los máximos de difracción como son los factores estructurales, tales como el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, la polarización, la multiplicidad y la temperatura, además de los factores instrumentales como son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos difractados y la divergencia axial permitida. También influyen los factores relacionados con el método de medida como son el área de los picos, el

método de obtención del fondo, la consideración de los picos producidos por la radiación $K_{\alpha 2}$ y el grado de suavizado empleado⁶.

En este método se emplea el perfil experimental obtenido de la muestra y lo compara con el calculado, considerando todos los parámetros anteriormente descritos, mediante la aplicación de una función que se va minimizando por el método de mínimos cuadrados y se extiende a todos los puntos del difractograma.

Después de cada ciclo de refinamiento el programa *fullprof* proporciona diversos factores de confianza, los cuales permiten estimar la validez del ajuste, como son:

R_P (índice del perfil), R_{wp} (índice del perfil ponderado), R_E (índice esperado para R_{wp}), el índice de bondad del ajuste (χ^2) y el índice de Bragg (R_B) los cuales obedecen a cálculos estadísticos basados en la intensidad observada (Y_{obs}) y la intensidad calculada (Y_{cal}) para cada posición angular 2θ .

Las intensidades calculadas (Y_{cal}) son determinadas a partir del cuadrado del factor de estructura $|F_k|^2$, siendo F_k los factores de estructura, cuyos valores son calculados según el modelo estructural propuesto.

El programa ajusta los parámetros refinables hasta que el residuo, alcance un mínimo, es decir, hasta que se alcance el mejor ajuste entre los patrones experimental y calculado. Sin embargo, este mínimo depende de qué tan adecuado sea el modelo estructural de partida considerado.

Los valores absolutos de estos índices no tienen un significado intrínseco más que cuando los errores sistemáticos son inexistentes, lo cual nunca ocurre en realidad y en consecuencia no existe un valor patrón para decir que el refinamiento es correcto. No obstante, Young y Wiles⁵ propusieron basándose en el refinamiento de compuestos estándar los siguientes valores:

$$12 < R_P < 20, \quad 13 < R_{wp} < 25, \quad 3 < R_B < 11.$$

R_{wp} es el índice más significativo para decidir cuando un modelo estructural es correcto o no, ya que está relacionado con la estadística de la medida y la función que se minimiza, R_E es el valor esperado para R_{wp} , si se tienen en cuenta estrictamente las consideraciones estadísticas, por lo que da una idea de la calidad de la medida experimental. χ^2 relaciona R_{wp} y R_E , por lo que es una medida de la bondad del ajuste realizado, que debe estar lo más próximo a 1. R_B

se basa en el valor de las intensidades de los picos de difracción. Por lo tanto, los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio⁶.

II.2.3.1.3 **Tamaño de Dominio Cristalino (TDC)**

La determinación del tamaño de dominio cristalino (TDC, en Å), se ha realizado de acuerdo con la metodología empleada por diversos autores⁷, a partir de la anchura de los máximos de difracción de rayos X. La anchura de los máximos de difracción es debida al ensanchamiento puro de la muestra ($FWHM_{muestra}$) más el ensanchamiento instrumental ($FWHM_{instrumental}$) propio del equipo de medida. La anchura instrumental es debida a la divergencia del haz incidente y al carácter no estrictamente monocromático de la radiación. Para la determinación de la anchura integral ($FWHM_{observada}$) y la anchura a media altura ($FWHM_{observada}$) para cada una de las reflexiones se hace un ajuste del perfil de difracción utilizando el programa *Profit* ^{TM8} considerando únicamente la contribución $K_{\alpha 1}$.

Para la determinación de la anchura instrumental se ha utilizado un patrón de silicio policristalino (NIST). Se ha registrado el patrón de difracción de este en las mismas condiciones que las muestras experimentales. Se ha determinado la función del ensanchamiento debido al instrumento.

Conocida la $FWHM$ instrumental en función del ángulo en las mismas condiciones que el registro de cada difractograma, se determina la anchura a media altura de la muestra ($FWHM_{muestra}$) a partir de la eq. 11:

$$FWHM_{muestra} = ((FWHM_{experimental})^2 - FWHM_{instrumental})^{1/2} \quad (eq. 10)$$

Una vez obtenida la $FWHM$ de la muestra y con la F-S se calcula el tamaño de dominio cristalino TDC.

La extensión del ensanchamiento del pico de la muestra como consecuencia del tamaño de los cristalitos o tamaño de dominio cristalino (TDC) o longitud coherente, L viene dada por la fórmula de Scherrer (abreviada como F-S) (eq. 11).

$$FWHM = k \times \lambda_{K\alpha 1} / L \times \cos \theta \text{ (en radianes)} \quad (eq. 11)$$

Tomando el valor de la constante K un valor cercano a 0,9, y determinando la anchura a media altura (FWHM) para las reflexiones más intensas se determina L , que es el tamaño de dominio cristalino, TDC en Å.

A partir de la ecuación de Scherrer (eq. 10) se ha determinado el tamaño de dominio cristalino (TDC) para cada una de las muestras incluyendo las "as-prepared" y las muestras sometidas a tratamientos térmicos posteriores tanto para los sistemas Gd/Eu e Y/Eu, respectivamente. Se ha considerado los cuatro máximos de difracción de rayos X de mayor intensidad. El TDC final de la muestra se determina a partir de la media de los TDC obtenidos para cada una de las reflexiones consideradas.

II.2.3.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)

Las propiedades físicoquímicas de los materiales a escala nanométrica están fuertemente correlacionados con su estructura, incluyendo tanto la estructura cristalina como los defectos que pueden estar presentes. La microscopía electrónica de alta resolución (HREM) es la clave para entender estas estructuras a nivel atómico. Existen diferentes técnicas como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica de transmisión y barrido (HRSTEM) las cuales pueden ayudar a obtener información necesaria para facilitar el entendimiento de la relación entre la estructura microscópica y sus propiedades funcionales².

II.2.3.2.1 Alta resolución TEM y cálculo de imagen

El estudio de las imágenes de alta resolución contribuye a la caracterización estructural de los materiales obtenidos. Con ella se han caracterizado las imágenes a escala atómica a la vez que se complementaron las observaciones del análisis de defectos realizado a inferiores aumentos.

Las imágenes de alta resolución TEM no son directamente interpretables, debido a su alta sensibilidad a los cambios en el foco de la lente objetivo, al espesor de la muestra, al bajo ángulo de *scattering* del haz de electrones, predominantemente coherente⁹. Por esta razón, las imágenes obtenidas se han simulado mediante cálculos por ordenador, para obtener imágenes teóricas basadas en una estructura previamente construída. Se ha utilizado el método multi-capa (*multi-slice*) utilizando el software para simulación de imágenes HREM y difracción de electrones EMS¹⁰. Se han construído mapas de imágenes según

la variación del foco (Δf) y del espesor de la muestra (Δt), teniendo en cuenta los parámetros de los diferentes microscopios utilizados, su resolución, aberración esférica (C_s) y el voltaje utilizado (KV). Estas imágenes se han comparado con las imágenes experimentales con el fin de evaluar la correspondencia con un tipo de estructura cristalográfica determinada. Las imágenes se han procesado mediante el paquete de software *Digital Micrograph*™ que permite la obtención de transformadas de Fourier (FFT) de las imágenes experimentales, el filtrado y eliminación de ruido mediante la utilización de máscaras que facilitan la selección de los máximos de difracción de la transformada de Fourier (FFT) y la obtención de su posterior transformada de Fourier inversa (IFFT).

Las observaciones de alta resolución TEM se han realizado principalmente con los microscopios electrónicos Jeol JEM 4000 operado a 400KV y Titan 80-300™ operado a 300KV. Su ventaja respecto a otros equipos radica en su alta resolución punto a punto propia de su configuración y el alto voltaje más apropiado para la observación de las muestras que por naturaleza son gruesas, lo que dificulta su observación en microscopios que operan a menores voltajes.

II.2.3.2.2 Alta Resolución STEM

En el caso de las imágenes de alta resolución STEM (HR-STEM) con el detector de campo oscuro de alto ángulo (HAADF) la iluminación de la muestra es incoherente y el contraste en la imagen es dado por el poder del *scattering* del área iluminada con el haz de electrones, de tal manera que las áreas con alta intensidad en la imagen representan áreas de columnas de átomos y su brillo está directamente relacionado con su número atómico (contraste Z). Las áreas oscuras representan huecos entre las columnas de átomos. Por tanto, la interpretación de las imágenes HR-STEM respecto a su estructura cristalina es más fácil y los defectos cristalinos pueden ser observados sin los efectos producidos en HRTEM².

Esta herramienta ha empleado para facilitar la interpretación estructural de las fases cristalinas y la existencia de defectos asociados. Se ha utilizado un detector de alto ángulo en campo oscuro (HAADF) (o detector por contraste Z) el cual está montado en los microscopios Philips Titan 80-300™ y Tecnai G2 F20X Twin. Para su interpretación se han realizado transformadas de Fourier (FFT) utilizando el programa *Digital Micrograph*™ sobre las imágenes previamente

visualizadas mediante el programa *ES Vision* TM 4.0¹¹ y calculando la transformada de fourier inversa (IFFT).

II.2.3.3 Difracción de Electrones (ED)

Como parte del estudio estructural, se han realizado estudios de difracción de electrones mediante microscopía electrónica de transmisión. Se han utilizado las técnicas de difracción de electrones de selección de área (SAEDP) y difracción de electrones de haz convergente (CBED). Se ha utilizado el software *Electron diffract* versión 2.4¹² para la construcción de las estructuras cristalográficas y las simulaciones de los diferentes patrones de difracción de electrones. Para el procesamiento de los patrones de difracción se utilizó el software *Digital Micrograph* TM.

II.2.4 Caracterización composicional

Con el fin de llevar a cabo la caracterización química y composicional de las muestras sintetizadas se han utilizado diferentes tipos de técnicas de microanálisis que incluyen la espectrometría por energía dispersiva de rayos X (EDS) tanto por microscopía electrónica de barrido como por microscopía electrónica de transmisión TEM y STEM . Además se han aplicado las técnicas de microscopía electrónica de transmisión con filtros de energía (EFTEM) combinado con espectrometría por pérdida de energía de electrones (EELS) y la técnica de alta resolución EELS en HRSTEM. Estas técnicas son complementarias y permiten determinar tanto la composición química (por EDS) como las posibles variaciones del estado de oxidación (por EELS)

II.2.4.1 Espectrometría por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Consiste en un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, el cual en el momento de su interacción con los rayos X produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía de rayos X característica. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra¹³.

El detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) incorporado tanto en el microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 como en los microscopios electrónicos de transmisión Tecnai F20, Tecnai G² F20 X-TWIN modos TEM y STEM, Titan 80-300 y Jeol JEM 3000F han proporcionado información cuantitativa o

semicuantitativa de la composición química de las muestras analizadas de manera puntual y sobre un área iluminada por el haz de electrones. Su resolución está directamente relacionada con las características técnicas de cada uno de los equipos utilizados para tal fin.

Los análisis químicos EDS realizados por microscopía electrónica de barrido se han hecho con base en una rutina creada para la obtención de análisis químicos puntuales sobre una matriz de puntos construida en un área representativa de la muestra de $130 \mu\text{m}^2$ para un total de 50 puntos utilizando el programa Edax Auto. Para el cálculo de la composición atómica se ha utilizado el método de corrección ZAF que tiene en cuenta el aporte del número atómico (Z), la absorción (A) y la fluorescencia (F). Los valores finales corresponden a valores semicuantitativos sin patrones.

II.2.4.2 Microscopía EFTEM (Filtrado de Energías) y espectrometría por pérdida de energía de electrones (EELS)

Para la formación de una imagen tanto en EFTEM como en CTEM, se utiliza la dispersión de electrones sobre la muestra. En CTEM, los electrones utilizados para la imagen son seleccionados únicamente utilizando la apertura de diafragma, de acuerdo a sus ángulos de dispersión. Por tanto, únicamente los electrones con un gran ángulo de dispersión contribuyen a la generación del contraste. En EFTEM, los electrones transmitidos no solamente son seleccionados de acuerdo a sus ángulos, sino también a su energía. Un filtro de energía dispersa los electrones de acuerdo a sus longitudes de onda o energía. Utilizando una ranura de ancho variable, es posible seleccionar sistemáticamente una pérdida de energía ΔE y un ancho de banda de energía determinado. Como resultado de esto, se obtiene una imagen con un mejor contraste. Los electrones seleccionados proveen nueva información relacionada con el contraste debido a la estructura y a la sensibilidad elemental. De esta manera, se obtienen imágenes de distribución elemental.

Si los átomos de la muestra son ionizados durante el proceso de *scattering* inelástico, se obtendrán pérdidas de energía las cuales son características de cada elemento. Estas aparecerán como bordes de absorción en los espectros de pérdida de energía (EELS). Las estructuras finas de los espectros en los bordes de pérdidas de absorción (ELNES) conllevan información de los átomos

adyacentes y proveen información acerca de posibles variaciones químicas locales tales como cambios en los estados de oxidación¹⁴.

Se ha realizado una caracterización química que incluye un estudio de la distribución química de los elementos en las nanopartículas “as prepared” y las sometidas a diferentes tratamientos térmicos posteriores. Se han realizado observaciones mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión con filtros de energía (EFTEM), la cual permite recoger imágenes de mapas químicos de las muestras estudiadas.

Los estudios incluyen observaciones en microscopía electrónica de transmisión TEM- EFTEM con la imagen espectroscópica (ESI) y los espectros por pérdida de energía de electrones en paralelo (PEELS) y microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) con el detector de pérdida de energía de electrones (EELS). Para la realización de estas dos técnicas se utilizaron dos tipos de espectrómetros comerciales, el filtro Omega fabricado por Zeiss con el cual se realizaron medidas en TEM y el espectrómetro Gatan adaptado para ser utilizado en STEM-HRSTEM.

La espectrometría EFTEM se realizó en imágenes a bajos aumentos capturadas en el microscopio electrónico de transmisión LIBRA operado a 120 KV el cual está equipado con un filtro Omega dentro de la columna. Para la adquisición de las imágenes y los espectros EELS (pérdida de energía de electrones) se utilizó el método de las tres ventanas. Se realizaron observaciones en la región de dispersión elástica (δE) con las que se fue posible calibrar los espectros de pérdida de energía a la vez que obtener una imagen de los electrones dispersados elásticamente (ZLP) y medidas de la dispersión inelástica con las cuales se han obtenido los espectros PEELS y las imágenes (ESI) para las energías determinadas de los óxidos sintetizados.

Los estudios realizados mediante STEM-EELS fueron capturados con un espectrómetro Gatan sobre el microscopio Titan en el modo STEM-HAADF. Los espectros corresponden a barridos en línea a lo largo de la partícula analizada.

El procesamiento de los espectros EELS fue realizado mediante los programas *Digital Micrograph*™ y *Soft imaging viewer (SIS)*™.

Las imágenes obtenidas mediante la técnica EFTEM-ESI no sólo dan información acerca de la distribución química de los elementos sino que pueden ser utilizados como herramienta en la caracterización morfológica de los

materiales sintetizados, complementando la información obtenida principalmente de la técnica de STEM-Tomografía¹⁵.

II.2.5 Caracterización Funcional

Tal y como se ha indicado en el Capítulo de Introducción (apartado I.3.1, página 30), las transiciones ópticas de las tierras raras están frecuentemente confinadas a rangos estrechos de longitud de onda, los cuales hacen que sean diferentes de la mayoría de los elementos de transición. En este sentido, los materiales fosforescentes cristalinos son capaces de emitir cantidades de radiación en las regiones de la luz visible y ultravioleta o en ambas zonas del espectro al ser bombardeados con una fuente de energía externa como un haz de electrones o de fotones¹⁶.

Con las medidas de la luminiscencia se puede no sólo evaluar las propiedades luminiscentes de los materiales sintetizados, sino que su información es útil para complementar la caracterización estructural de los mismos, debido a que la sensibilidad de la herramienta es particularmente sensible a transiciones de fase de las tierras raras¹⁷.

Se han caracterizado las nanopartículas del sistema Gd/Eu para evaluar sus propiedades luminiscentes. Se realizaron medidas de termoluminiscencia (TL), radioluminiscencia (RL) y fotoluminiscencia (PL).

II.2.5.1 Radioluminiscencia y Termoluminiscencia

Para la radioluminiscencia (RL) y la termoluminiscencia (TL) se utilizó un espectrómetro 3D-TL ubicado en la Universidad de Sussex¹⁸. Este equipo presenta una alta sensibilidad para la TL capaz de producir gráficos tridimensionales de las señales de intensidad comparadas con la longitud de onda y la temperatura. Se han utilizado detectores multicanal (tubos fotomultiplicadores de imagen) capaces de registrar cada segundo en el rango entre 200-800nm. El equipo tiene acoplados dos espectrómetros, el primero de ellos, sensible a la región del azul, el cual activa el tubo de imagen de fotones en la región UV/azul y el segundo optimizado para la región del verde/rojo. Los espectros realizados por encima de la temperatura ambiente se realizaron a una velocidad de calentamiento de 0.5 K/s mientras que los espectros a bajas temperaturas se realizaron a una velocidad de calentamiento de 0.1K/s para evitar los problemas de gradiente térmico a través de las muestras¹⁹.

Las muestras de polvo fueron fijadas sobre discos de aluminio con grasa de vacío. Las señales de TL se han registrado tanto a temperatura ambiente como en un rango de temperatura entre 25 y 80K. La termoluminiscencia fue excitada por radiación X en un tubo de rayos X Philips MGMCN101 a 40KV, con una dosis de radiación para alta temperatura TL de 200 Grays (1Gy=1 joule de energía ionizante/Kg material irradiado).

Los datos obtenidos se presentan como una combinación de gráficos isométricos y contornos de mapas, debido a que estas imágenes definen el patrón general de emisión. Cada gráfico contiene información en capas donde cada capa muestra el espectro de emisión a una temperatura específica. También se han representado las curvas de brillo ("glow") de TL como una función de la longitud de onda. Los mapas de contornos de la intensidad de TL se han graficado teniendo en cuenta la longitud de onda (nm) y la temperatura (K).

II.2.5.2 Fotoluminiscencia

Las medidas de fotoluminiscencia (PL), el tiempo de decaimiento/tiempo de vida fueron realizadas en el Laboratorio de radiación del Instituto de Química y Física del Instituto de Ciencias Nucleares "Vinca" en Belgrado. Se utilizó un espectrofluorometro Fluorolog-3 Modelo FL 3-221 (HORIBA Jovin-Yvon) utilizando una lámpara de Xe (450W) para la excitación de las partículas

Las muestras fueron preparadas mediante depositación del polvo previamente disuelto en acetona en un portamuestras de vidrio. Se realizaron dos tipos de medidas, espectros de excitación y espectros de emisión. Inicialmente se realizaron los espectros de excitación con el fin de determinar la longitud de onda de absorción del Eu^{+3} . La longitud de onda de excitación (λ_{exc}) de mayor intensidad obtenida se fijó en 394nm en la lámpara de Xenón utilizada con el fin de realizar los posteriores espectros de emisión de fotoluminiscencia a esta longitud de onda de excitación.

El equipo permite simultáneamente obtener los espectros de emisión de la fotoluminiscencia y el tiempo de vida. Los datos obtenidos del tiempo de vida son ajustados a una curva exponencial simple que obedece a la siguiente ecuación.

$$I(t) = I(0)e^{t/\tau} \quad (\text{eq. 12})$$

Donde $I(t)$ es la intensidad en un tiempo (t) , $I(0)$ es la intensidad en un tiempo inicial $(t=0)$ y τ el tiempo de vida

De acuerdo con los resultados de los espectros de emisión y los tiempos de vida se estimó la fotoluminiscencia y su relación con las diferencias en la concentración del elemento dopante en las muestras del sistema Gd/Eu.

Como ya se ha indicado en el capítulo de Introducción, en lo referente a los Materiales Luminiscentes (apartado 1.3, página 26), tanto la luminiscencia como los espectros de emisión y los tiempos de vida en el estado excitado son factores que están directamente influenciados por la fase cristalina presente, la temperatura, la naturaleza del elemento dopante, concentración del elemento dopante o cualquier cambio de fase en el caso de nanopartículas¹⁷.

Resumiendo, en esta Tesis Doctoral se ha pretendido correlacionar la información proveniente de diferentes técnicas de caracterización, tanto la obtenida a partir de difracción de electrones, difracción de rayos X, microscopía electrónica de alta resolución TEM y STEM como la obtenida de las mismas medidas de termoluminiscencia para conseguir mayor información estructural de las fases cristalinas y posibles transiciones de fase que puedan estar presentes en los materiales nanoestructurados sintetizados de los sistemas $(\text{GdEu})_2\text{O}_3$ y $(\text{YEu})_2\text{O}_3$.

De igual forma, las observaciones realizadas por la técnica de STEM-tomografía para la caracterización morfológica son complementadas con las obtenidas para la caracterización química por EFTEM-EELS. A su vez los estudios de espectrometría EELS contribuyen no solo a entender el comportamiento químico tanto de la matriz anfitriona de óxidos de Gd y de óxidos de Y, sino que a su vez ayudan a entender el modo de incorporación del elemento dopante (Eu).

II.2.6 Referencias bibliográficas

¹ Kubel C., Voight A., Schoenmakers R., Otten M. Su D., Lee T.C. Carlsson A. Engelmann H.J. Bradley J. "Recent advances in Electron Tomography: TEM and

HAADF-STEM Tomography for Materials Science and IC applications", *Microscopy and Microanalysis*, **11**, [5], 1-60, (2005).

² Kuebel Ch., Kujawa S. Luo J-S., Lo H-M., Rusell J., "Application of electron tomography for semiconductor Device Analysis", *American Institute of Physics Conference Proceedings*, **817**, [1], 223-228, (2006).

³ Gilbert P.F.C., "The reconstruction of a three dimensional structure from projections and its applications to electron microscopy II Direct methods". *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, **182**, [1066], 89-102, (1972).

⁴ Rodriguez-Carvajal J., "FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis", *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR, Toulouse, France*, **127**, (1990).

⁵ Young R.A., Wiles D.B., "A new computer program for Rietveldt analysis of x Ray powder diffraction patterns". *Journal of applied Cristallography*, **14**, [2], 149-151, (1981).

⁶ Petrick S. Castillo R. "Método de rietveldt para el estudio de estructuras cristalinas. Método de rietveldt para el estudio de estructuras cristalinas". *Publicación Universidad Nacional de Ingeniería Peru*, **9**, [1], (2004).

⁷ Rabanal M.E., "Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de ferritas (MFe_2O_4 (M=Mg y Ni))", *Tesis Doctoral Universidad Carlos III de Madrid, España*, (2002).

⁸ Sonneveld E.J., Delhez Profit programm, v. 1.0. *Philips analytical X-ray. Philips Electronic N.V.*, (1996).

⁹ Yao N., Lingwang Z., "Handbook of Microscopy for Nanotechnology" *Kluwer Academic Publisher*, 428-429, (2005).

¹⁰ Stadelman P., "Image calculation techniques package software" *Centre Interdépartemental de Microscopie Electronique, EPFL, Lausanne. CERN Webmaker*, (1995).

¹¹ Emistec System inc Software Package ES Vision version 4.0, (1994-2002).

¹² Morniroli J. P., Vankieken D., Winter L., "Electron diffraction pattern simulations for windows, software package v. 2.4," (1999).

¹³ Yacamán M.J., Reyes J., "Microscopía electrónica, una visión del microcosmos". *Consejo nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de cultura económica*, México, 141, (1995).

¹⁴ Egerton R.F., "Electron Energy-loss in the Electron Microscope", *Plenum Press*, New York, (1996).

¹⁵ Midgley P.A., Weyland M., "3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z contrast and EFTEM tomography" *Ultramicroscopy*, **96**, 413-431, (2003).

¹⁶ Ropp R.C., "Luminiscence and the Solid State" *Elsevier Science Publishers B.V.* New York, (1991).

¹⁷ Townsend P.D., Maghrabi M., Yang B., "Luminiscence detection of phase transitions", *Nuclear Instruments and Methods in physics research B*, **191**, 767-771, (2002).

¹⁸ Luff B.J., Townsend P.D., "High sensitivity thermoluminiscence spectrometer", *Measurement Science and Technology*, **3**, 65-71, (1992).

¹⁹ Wang Y., Milosevic O., Gómez L., Rabanal M.E., Torralba J.M., Yang B., Townsend P.D., "Thermoluminiscence responses from europium doped gadolinium oxide", *Journal of Physics Condensed Matter* **18**, 9257-9272, (2006).

III Resultados

III.1 Sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$

III.1.1 Caracterización morfológica

Uno de los factores importantes para la obtención de partículas con propiedades ópticas es el aspecto morfológico, el cual es función de las condiciones experimentales durante la síntesis y los tratamientos térmicos posteriores. A continuación se muestran los principales resultados obtenidos mediante la utilización de diversas técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido (SEM y FESEM), de transmisión (TEM –HRTEM) y microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM-HRSTEM), de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo de la Parte Experimental (apartado II.2.2, página 60).

III.1.1.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

En la Fig 10 se muestran las micrografías de SEM de las partículas “as-prepared” obtenidas para los diferentes subsistemas $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, con diferente contenido molar del elemento dopante (Eu). Gd/Eu: 0.09/0.01 (Fig 10a), Gd/Eu:0.08/0.02 (Fig 10b), Gd/Eu:0.07/0.03 (Fig 10c) y Gd/Eu: 0.06/0.04 (Fig 10d). Se puede observar como en todas las partículas iniciales independiente de cual sea el contenido molar Gd: Eu, sintetizadas bajo las condiciones experimentales (Apartado I.1, página 5) se han obtenido partículas esféricas, no aglomeradas y con un tamaño de partícula variable entre 300 y 150nm.

El efecto de los tratamientos térmicos realizados a cada una de las muestras ha producido cambios tanto en la forma como en el tamaño de las partículas. La Fig 11 muestra las imágenes FESEM donde se puede apreciar la evolución morfológica de las partículas nn2 (composición molar Gd/Eu:0.08/0.02) antes y después de los tratamientos térmicos. Se trata en todos los casos, de partículas con geometría esferoidal en el rango submicrométrico (380-530nm), las cuales después del tratamiento térmico tienden a aglomerarse unas a otras. La típica forma esférica de temperaturas de tratamiento térmico inferior a 1100°C/12h (Fig 11 a, Fig 11b, Fig 11c y Fig 11d) comienza a desaparecer por la formación de cuellos de sinterización y se puede observar el comienzo de la cohesión física entre las partículas (Fig 11e). En la micrografía de la Fig 11f se observa la formación de una red tridimensional rígida de aspecto poliédrico. De igual manera, la resolución de la técnica permite distinguir bien la superficie

rugosa que presentan todas las partículas independientemente del contenido del elemento dopante y la temperatura del tratamiento térmico posterior (Fig 10 y Fig 11).

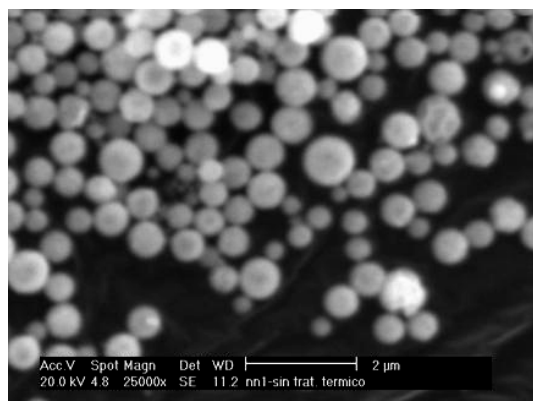


Fig 10a: Muestra "as-prepared" nn1

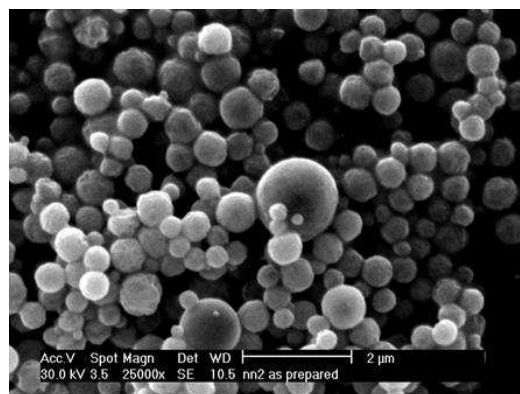


Fig 10b Muestra "as-prepared" nn2

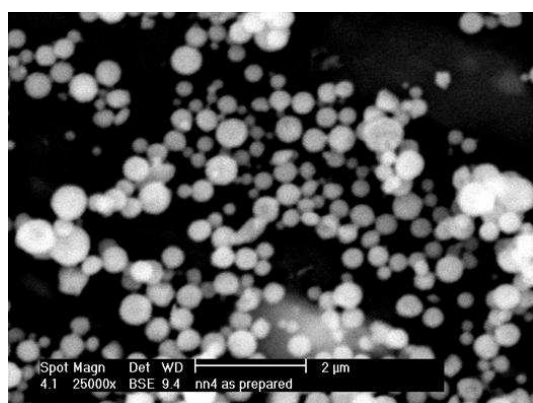


Fig 10c Muestra "as-prepared" nn4

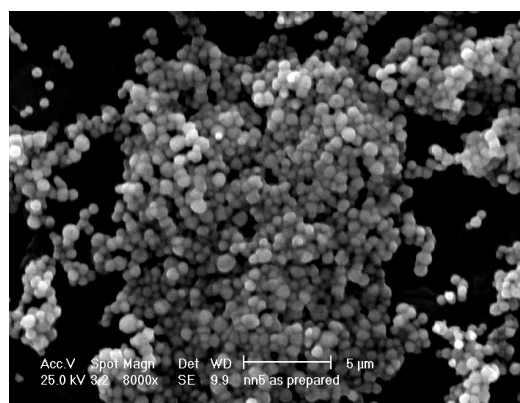


Fig 10d Muestra "as-prepared" nn5

Fig 10 Micrografías de SEM de las muestras "as-prepared" nn1 (a), nn2 (b), nn4 (c) y nn5 (d)

El evidente cambio morfológico que sufren las partículas "as-prepared" después de un tratamiento térmico a 1300°C durante 12h para la muestra con composición molar Gd/Eu : 0.05/0.05, se muestra en la Fig 12. Se observa que las partículas inicialmente esféricas (Fig 12a) tienden a desarrollar formas poliédricas fruto de la cohesión física (Fig 12b) después del tratamiento térmico a altas temperaturas.

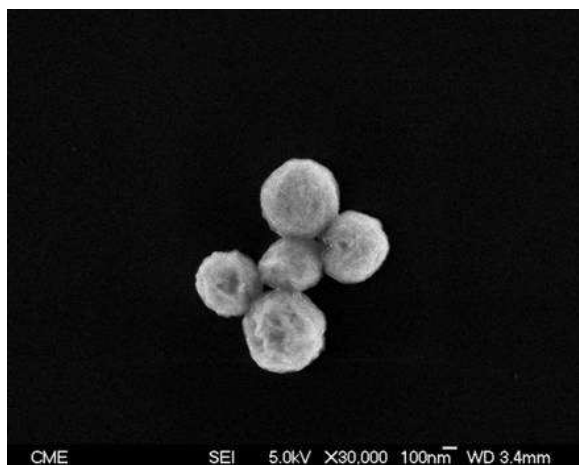


Fig 11a: Muestra as-prepared nn2

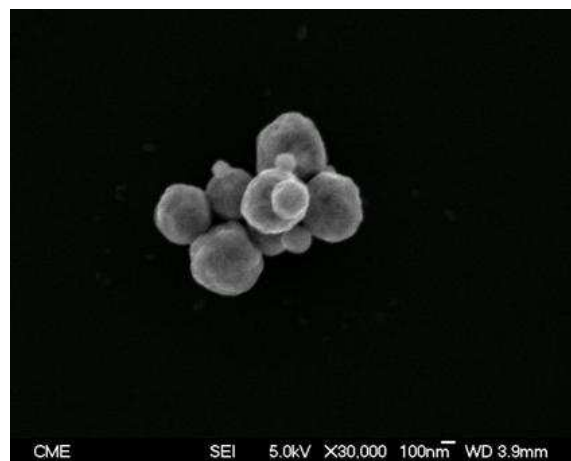


Fig 11b: Muestra nn2 + 800°C/12h

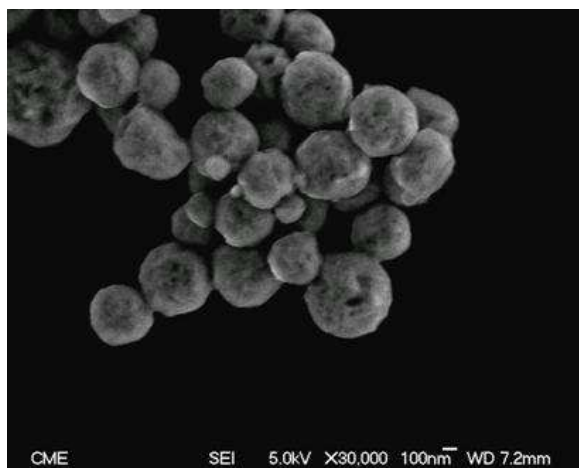


Fig 11c: Muestra nn2 + 900°C/12h

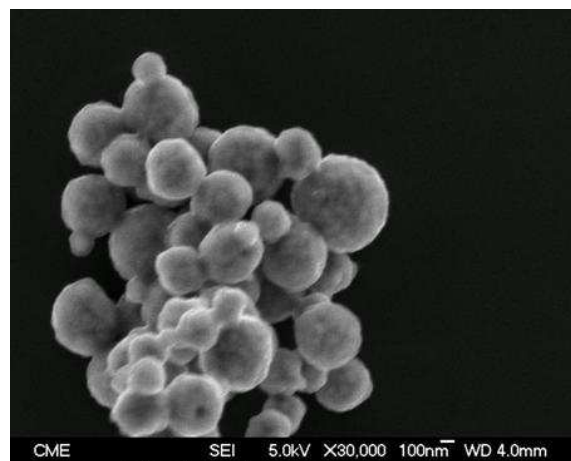


Fig 11d: Muestra nn2 + 1000°C/12h

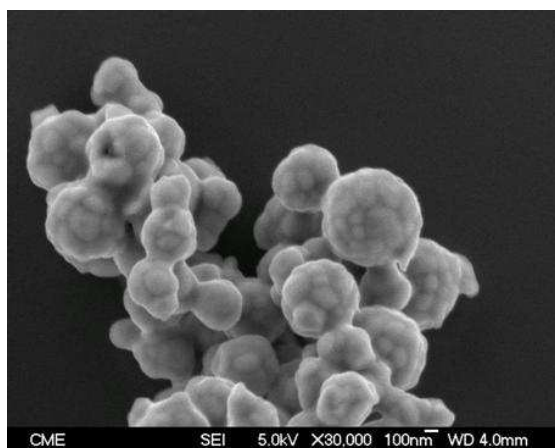


Fig 11e: Muestra nn2 + 1100°C/12h

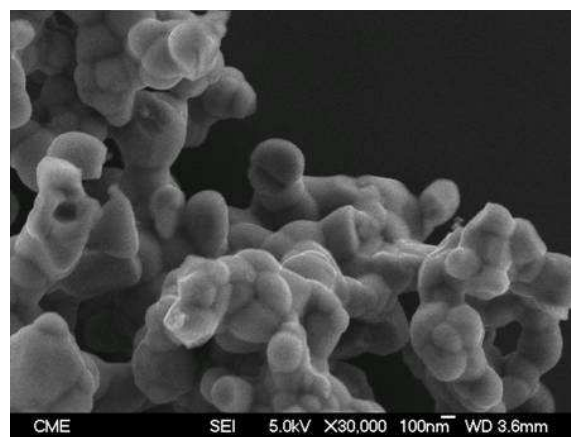


Fig 11f: Muestra nn2 + 1200°C/12h

Fig 11 Imágenes en FE-SEM de la muestra nn2 (composición molar $\text{Gd/Eu}:0.08/0.02$) antes y después de los tratamientos térmicos: a) partículas "as-prepared," b) después del tratamiento Térmico a 800°C/12, c) después tratamiento térmico a 900°C/12h , d) después del tratamiento térmico a 1000°C/12h, e) después del tratamiento térmico 1100°C/12h y f) después del tratamiento térmico a 1200°C/12h

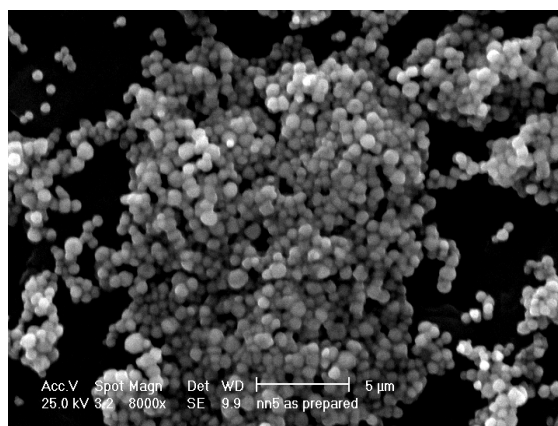


Fig 12a: Muestra nn3 as-prepared

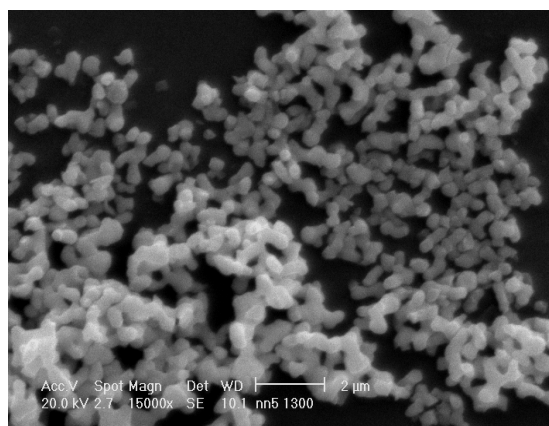


Fig 12b: Muestra nn3 + 1300°C/12h

Fig 12 Micrografías de SEM en el modo de electrones secundarios de la muestra nn3 (composición molar Gd/Eu:0.07/0.03) “as-prepared” (a) y después del tratamiento térmico a 1300°C/12h (b) donde se muestra el cambio morfológico entre el carácter esférico de las partículas iniciales al desarrollo de formas poliédricas después de un tratamiento a 1300°C/12h.

Se ha medido el diámetro de las partículas iniciales y de las sometidas a tratamientos térmicos para todas las composiciones estudiadas a partir de las imágenes obtenidas mediante SEM y FE-SEM, dado que se conserva el carácter esférico o subesférico. Se ha tomado una micrografía de SEM y se ha determinado el valor del diámetro de 50 partículas seleccionadas al azar, y se ha tomado el diámetro como el valor medio calculándose la desviación estándar de este. En la Fig 13 se muestra el tamaño de las partículas “secundarias” para todas las composiciones molares Gd/Eu estudiadas. Se puede apreciar cómo independientemente de la concentración de Eu, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico posterior se produce un aumento del diámetro de las partículas. La tendencia general es a incrementarse a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico, conservando siempre su tendencia dentro de los límites de desviación estándar.

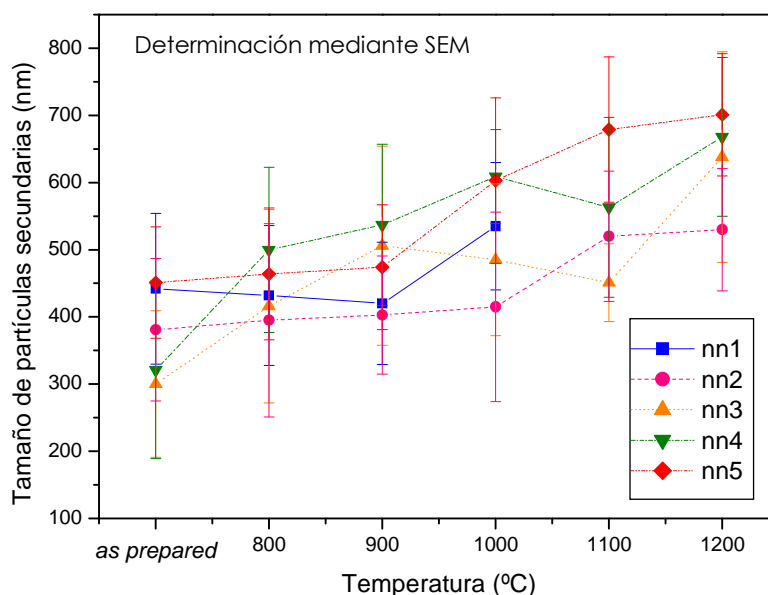


Fig 13 Evolución del tamaño de las partículas secundarias antes y después del tratamiento térmico para los subsistemas del sistema Gd/Eu para todas las composiciones molares evaluadas.

Se ha evaluado estadísticamente cual es la distribución del tamaño de partícula secundaria con los tratamientos térmicos, a partir de las imágenes tomadas mediante SEM y FE-SEM y considerando un mínimo de 50 partículas secundarias. Los histogramas de frecuencias representan simultáneamente las barras de distribución en una línea continua con la densidad normal, permitiendo a simple vista observar la desviación de los datos de una curva normal. Los datos estadísticos revelan que el efecto de los tratamientos térmicos influye sobre la distribución de los tamaños de partículas.

Se ha escogido la serie nn2 para ser representada en histogramas debido a que en su caracterización estructural se han utilizado técnicas de alta resolución SEM. El comportamiento del tamaño de partícula con diferente contenido molar de elemento dopante (nn1, nn3, nn4 y nn5) es similar al descrito para las partículas nn2.

La Fig 14 muestra los histogramas de la distribución de frecuencias de tamaño de partícula para la muestra nn2 a diferentes temperaturas.

El histograma de las partículas secundarias “as-prepared” muestra los resultados del ajuste a una curva normal (Fig 14a). El tamaño de partícula secundaria para la mayoría de las partículas se encuentra en el intervalo entre

146 y 660nm, concentrándose la mayor frecuencia entre los valores 210 a 400nm. El valor medio de todas las partículas secundarias evaluadas es de 381 ± 106 nm.

Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico (800°C/12h), el histograma muestra la tendencia al incremento en el tamaño de partícula (Fig 14b). El intervalo del tamaño de partícula se encuentra entre 186 y 680nm con un valor medio de 395 ± 144 nm. La mayor frecuencia de tamaño de partícula secundaria se corresponde con el intervalo de 400 a 600nm.

El histograma correspondiente para la muestra sometida a un tratamiento térmico a 900°C/12h (Fig 14c), presenta valores de tamaño de partícula que varían entre 167 y 560nm. El valor medio es de 403 ± 88 nm, ligeramente superior a la media de tamaño de partícula secundaria obtenida para las muestras sometidas a menores temperaturas.

Al incrementar la temperatura del tratamiento térmico (1000°C/12h) se observa un aumento del tamaño de las partículas secundarias, tal y como se puede observar en el correspondiente histograma de frecuencias (Fig 14d). Los valores varían entre 141 y 684nm, y el valor medio es 415 ± 141 nm. En esta muestra la mayor frecuencia de tamaño de partícula se sitúa en el intervalo entre 250 y 400nm, siendo evidente la tendencia de un aumento continuo del tamaño con la temperatura.

En la muestra sometida a tratamiento térmico de 1100°C/12h, (Fig 14e), la distribución del tamaño de partículas secundarias se encuentra distribuida en el intervalo comprendido entre 390 y 766nm. El valor medio del tamaño resulta ser 520 ± 97 nm.

En la muestra nn2 sometida a más alta temperatura (1200°C/12h) se ha observado que el tamaño de partícula secundaria presenta unos valores comprendidos entre 316 y 687 nm (Fig 14f). El valor medio se corresponde con un tamaño de partícula secundaria de 530 ± 91 nm.

El análisis estadístico de las muestras nn2, indica que hay un incremento en el tamaño de las partículas secundarias con la temperatura alcanzándose un tamaño medio máximo inferior a 550nm.

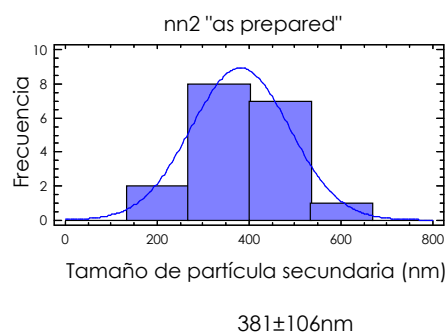


Fig 14a: Muestra nn2 "as-prepared"

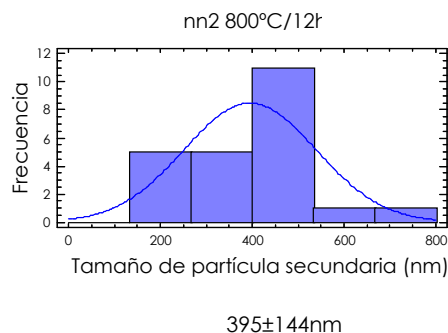


Fig 14b: Muestra nn2 + 800°C/12h

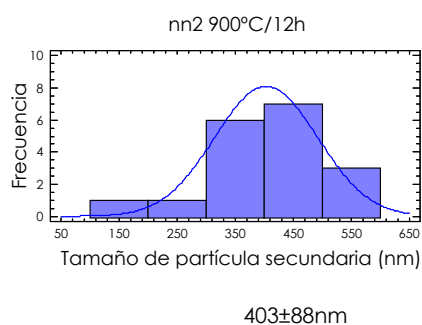


Fig 14c: Muestra nn2 + 900°C/12h

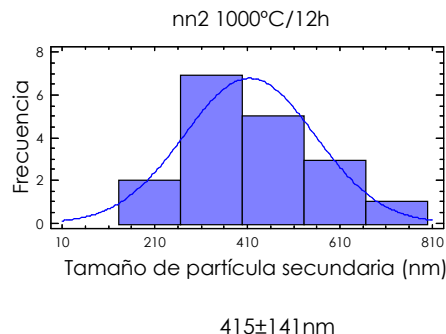


Fig 14d: Muestra nn2 + 1000°C/12h

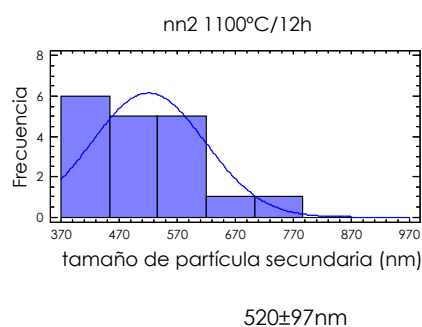


Fig 14e: Muestra nn2 + 1100°C/12h

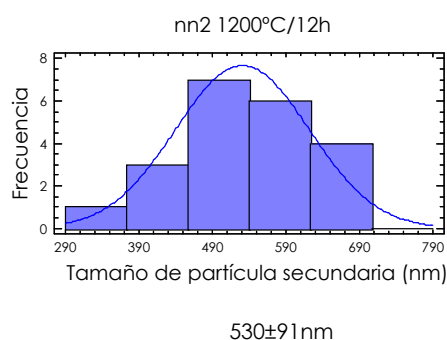


Fig 14f: Muestra nn2 + 1200°C/12h

Fig 14 Histogramas de la distribución de frecuencias de los tamaños de partícula secundarias de la muestra nn2 (composición molar Gd/Eu : 0.08/0.02) para la muestra "as-prepared" y las muestras sometidas a los tratamientos térmicos.

III.1.1.2 Microscopía Electrónica de transmisión (TEM)

Se han podido identificar las partículas primarias a partir de las observaciones realizadas mediante TEM a bajos y medios aumentos, en modo campo claro. Las imágenes de la Fig 15 muestran la apariencia general de las partículas secundarias de composición molar Gd/Eu : 0.08/0.02, antes y después de los tratamientos térmicos. En la muestra "as prepared" y en las muestras sometidas a tratamiento térmico a temperaturas menores de 1000°C/12h, la

morfología es típicamente esferoidal y no aglomerada. A temperaturas superiores comienzan a desarrollarse cuellos de sinterización, los cuales son evidentes, indicando el comienzo de la cohesión física entre partículas secundarias. A $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ el carácter esférico individual de cada una de las partículas se ha perdido dando lugar a una red tridimensional rígida donde no se pueden distinguir las partículas de manera independiente, además de la transición desde geometrías esféricas hacia formas poliédricas.

Se ha identificado la microestructura de las partículas primarias a través de los mecanismos de coalescencia/colisión mediante la técnica de TEM en campo claro. Es común en todos los estados que como resultado de la temperatura las partículas primarias tiendan a unirse entre sí hasta formar partículas secundarias.

La Fig 15 incluye las micrografías a bajos aumentos en campo claro donde se observa el cambio en la morfología de las partículas antes y después de los tratamientos térmicos. En la muestra "*as-prepared*" (Fig 15a) las partículas secundarias presentan similares tamaños de partícula ($<400\text{nm}$). Se puede apreciar cómo hay diferencias en cuanto al contraste entre el centro y la corteza externa, lo que parece indicar que las partículas secundarias obtenidas son huecas. Este fenómeno también se observa en las muestras después de un tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ (Fig 15e). Este hecho puede ser un indicio de que las condiciones experimentales utilizadas favorecen el fenómeno de la precipitación superficial durante la etapa de formación de las partículas sólidas. La micrografía de la muestra después de un tratamiento a $900^\circ\text{C}/12$ (Fig 15c) permite identificar a bajos aumentos las partículas primarias cuyo tamaño promedio es de 33nm . Estas observaciones confirman el comienzo de la cohesión a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico (Fig 15f).

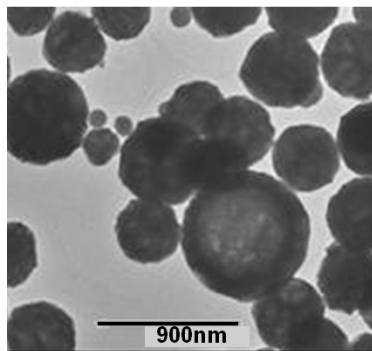


Fig 15a Muestra nn2 "as-prepared"

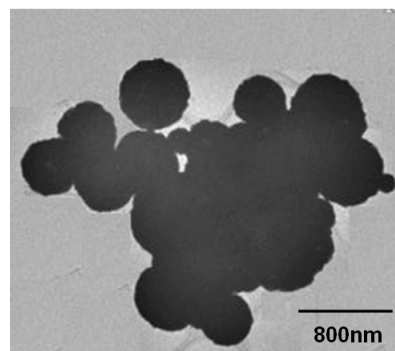


Fig 15b Muestra nn2 + 800°C/12h

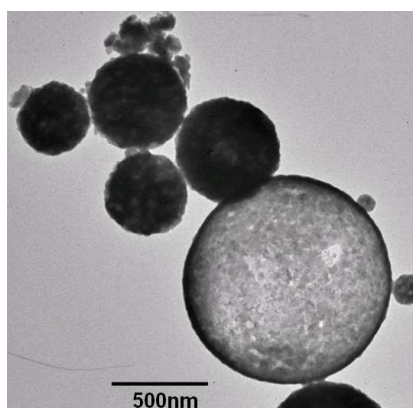


Fig 15c Muestra nn2 + 900°C/12h

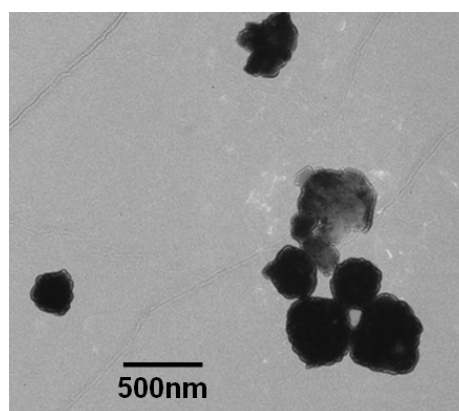


Fig 15d Muestra nn2 + 1000°C/12h

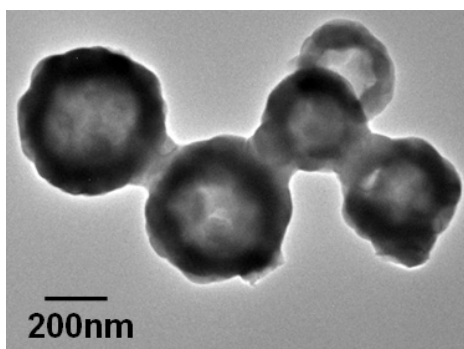


Fig 15e Muestra nn2 + 1100°C/12h

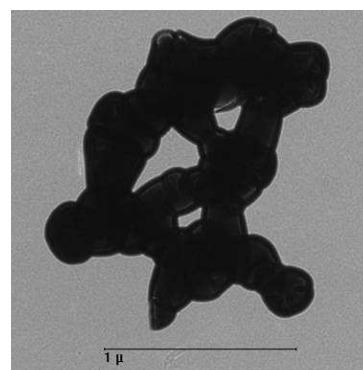


Fig 15f Muestra nn2 + 1200°C/12h

Fig 15 Imágenes TEM en campo claro a bajos aumentos de las partículas nn2 (composición molar Gd/Eu:0.08/0.02) a) "as-prepared", b) 800°C/12h, c) 900°C/12h d) 1000°C/12h, e) 1100°C/12h y f) 1200°C/12h.

III.1.1.3 Partículas primarias y Dominios Cristalinos

Se han identificado las partículas primarias mediante TEM. Se ha evaluado el tamaño de las partículas primarias así como se ha determinado y medido los dominios cristalinos y las características de los límites entre dominios cristalinos. En Fig 16 correspondiente a la muestra nn2 (composición molar Gd/Eu:0.08/0.02) después de un tratamiento térmico a 900°C/12h, se observan cada uno de los dominios cristalinos y sus límites, los cuales pueden ser indicadores de partículas primarias.

Las imágenes de HRTEM (Fig 17) y de HRSTEM (Fig 18) han permitido la identificación de los dominios cristalinos, cada uno de ellos determinado por los cambios en la orientación de los planos atómicos y observando los límites entre dominios cristalinos donde generalmente se desarrollan defectos debido a la confluencia de planos con diferentes orientaciones. En la imagen HRTEM (Fig 17) realizada en modo campo claro, se han identificado los límites entre dominios cristalinos, con superposición de franjas atómicas en un dominio de 20nm. El contraste proporcionado por la imagen HRSTEM en modo HAADF (Fig 18) facilita la identificación de las columnas atómicas confirmando las observaciones de HRTEM. En ella se observa la continuidad de los planos de diferente orientación, los cuales confluyen en el límite entre tres dominios de diferente orientación atómica. Dado el tamaño de los dominios cristalinos medidos mediante técnicas de alta resolución se ha podido considerar que se trata de partículas primarias que forman las partículas secundarias.



Fig 16 Micrografía TEM en campo claro de la muestra de composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 después de un tratamiento a 900°C/12h observándose las partículas primarias y los límites entre dominios cristalinos.

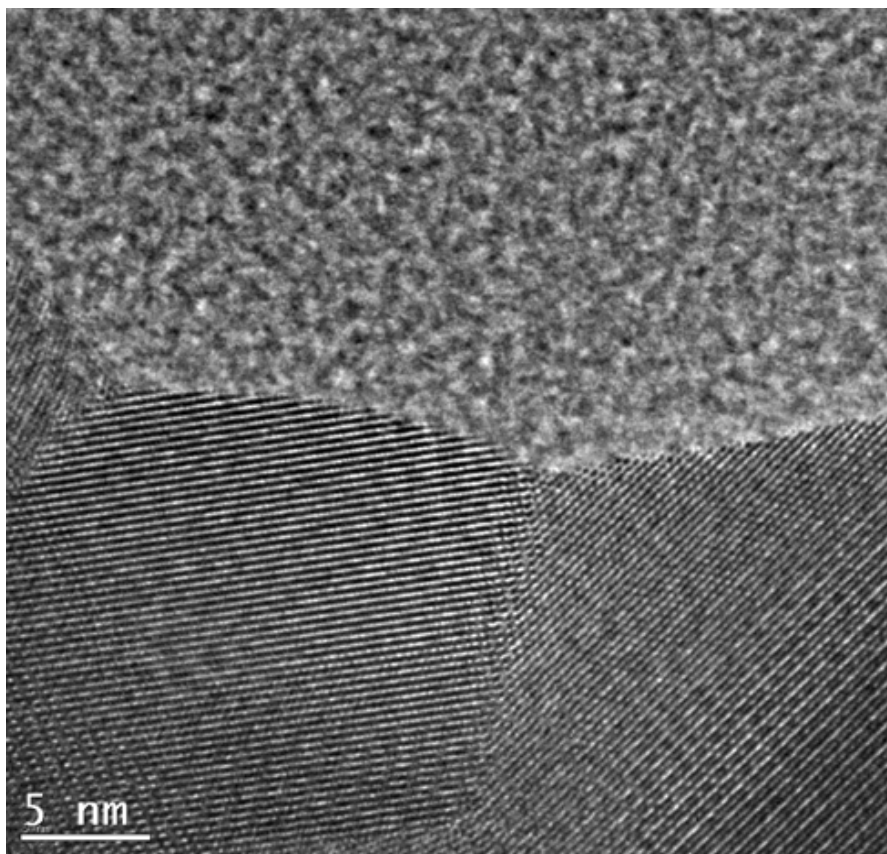


Fig 17 Detalle de dos límites entre dominios cristalinos en modo HRTEM en campo claro de la muestra nn2 con composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 después de un tratamiento térmico a 900°C/12h.

Con base en estas observaciones, la Fig 19 representa la variación del tamaño de las partículas primarias con el tratamiento térmico para las muestras nn1 y nn2 hasta el tratamiento térmico a 1000°C/12h. Como se observa en los gráficos, hay un incremento en el tamaño de dichas partículas con la temperatura, con valores que fluctúan entre 10nm, para las muestras “as-prepared” y 60nm para la partícula primaria después del tratamiento térmico a 1000°C/12h.

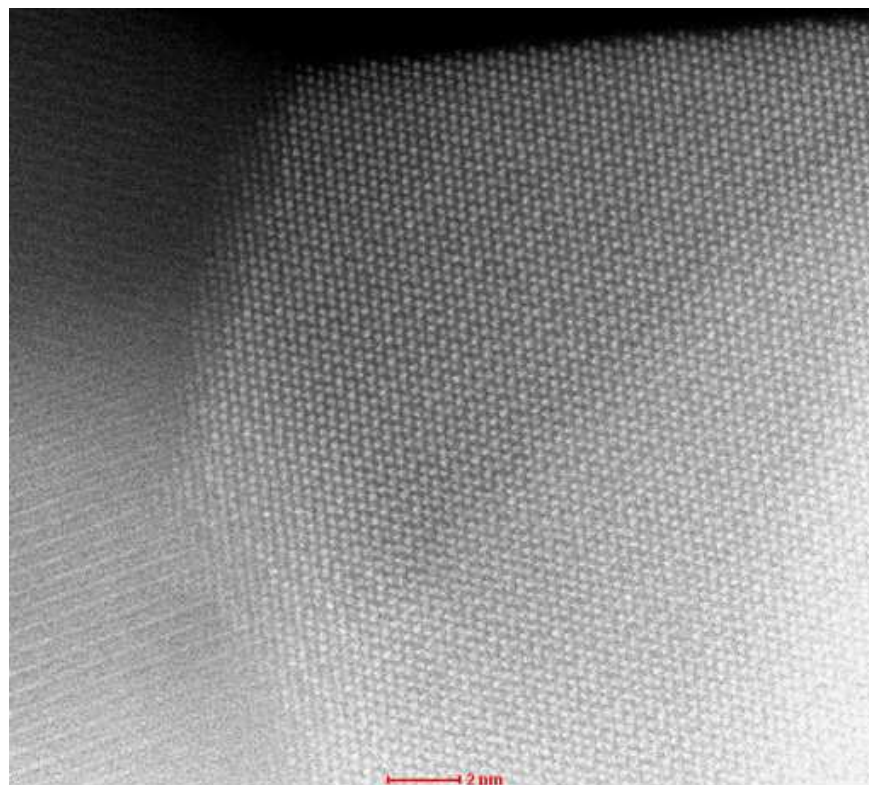


Fig 18 Límites entre dominios cristalinos en modo HRSTEM de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 después de un tratamiento térmico a 900°C/12h.

Dada la dificultad de identificar los dominios cristalinos mediante TEM en muestras a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico, debido al incremento en el espesor de las partículas, se ha determinado el tamaño de dominio cristalino (TDC) sobre los resultados de difracción de rayos X, considerando la fórmula de Scherrer tal y como se ha explicado en la Parte Experimental (apartado II.2.3.1.3 página 65) de esta Memoria de Tesis Doctoral.

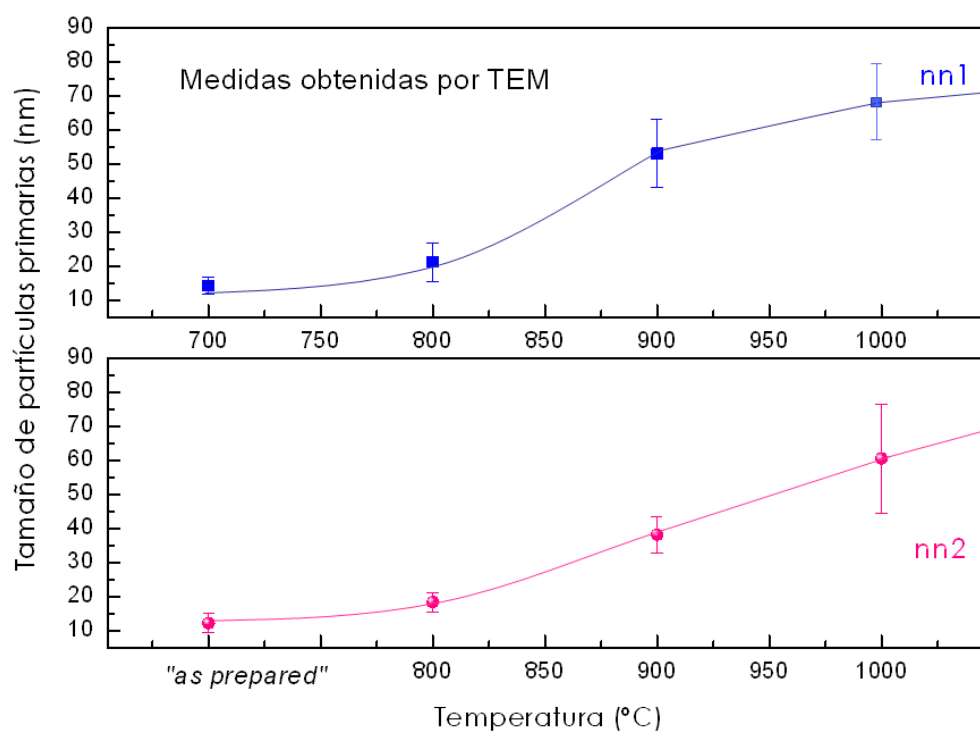


Fig 19 Evolución del tamaño de las partículas primarias (en nm) con la temperatura en las muestras nn1 y nn2 con composición molar Gd/Eu:0.09/0.01 y Gd/Eu:0.08/0.02, respectivamente.

La Fig 20 representa el comportamiento del TDC en las partículas del sistema Gd_2O_3 : Eu para todas las composiciones, antes y después de los tratamientos térmicos. Hay una tendencia a incrementar el TDC con la temperatura (desde 10 hasta 60nm) y esto es común en todos los subsistemas estudiados con diferente composición molar, aunque es evidente que en la muestra con composición molar Gd/Eu:0.07/0.03 su tamaño es ligeramente superior al resto de sistemas.

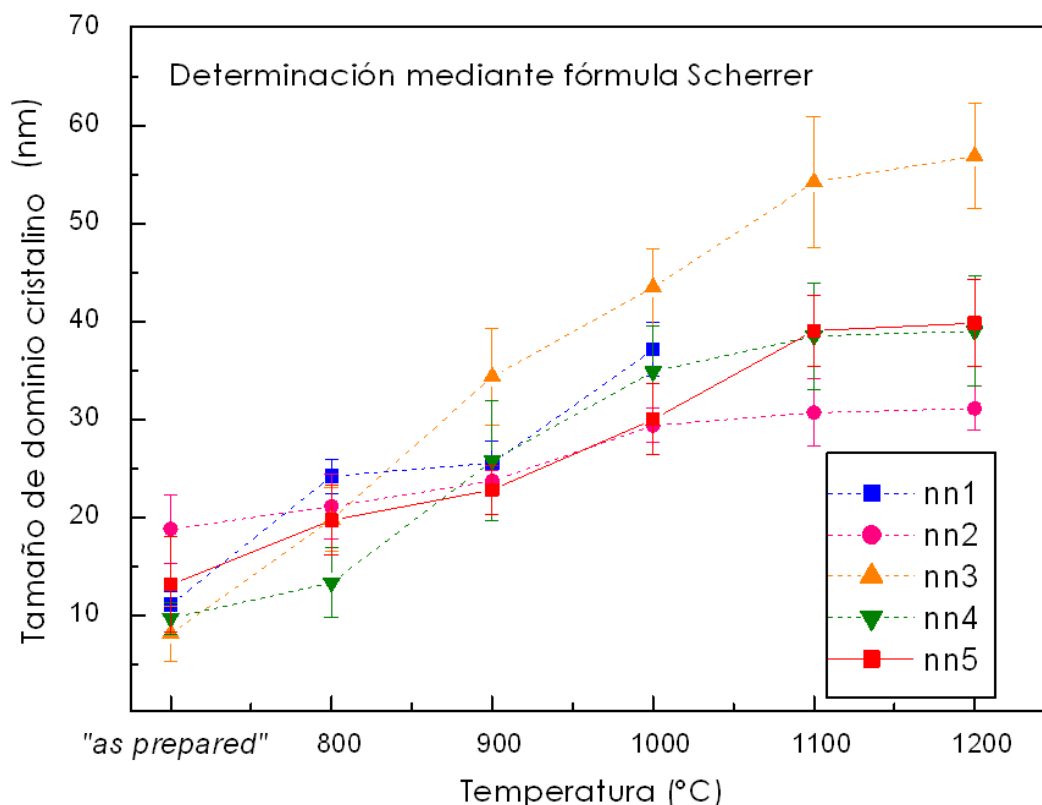


Fig 20 Variación del tamaño de dominio cristalino (\AA) (ordenadas) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (abscisas) para las muestras nn1, nn2, nn3, nn4, y nn5 determinado mediante la fórmula de Scherrer considerando todos los planos de difracción obtenidos mediante de DRX.

La Fig 21 representa la variación del tamaño de dominio cristalino según el contenido de Eu. En ella se observan las líneas de tendencia del TDC con rangos que se mantienen en "as-prepared" entre 10 y 20nm, después de un tratamiento de $800^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ entre 18nm y 250\AA , a $900^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ entre 25nm y 35nm, a $1000^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ entre 30nm y 42,5nm, a $1100^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ entre 30nm y 55nm y a $1200^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ entre 40nm y 60nm, conservando su comportamiento dentro de los rangos de desviación estándar. Hay que destacar los valores superiores de la muestra nn3 a partir del tratamiento a $900^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ hasta el tratamiento a $1200^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ cuyos valores determinados para el TDC son superiores al resto de las muestras.

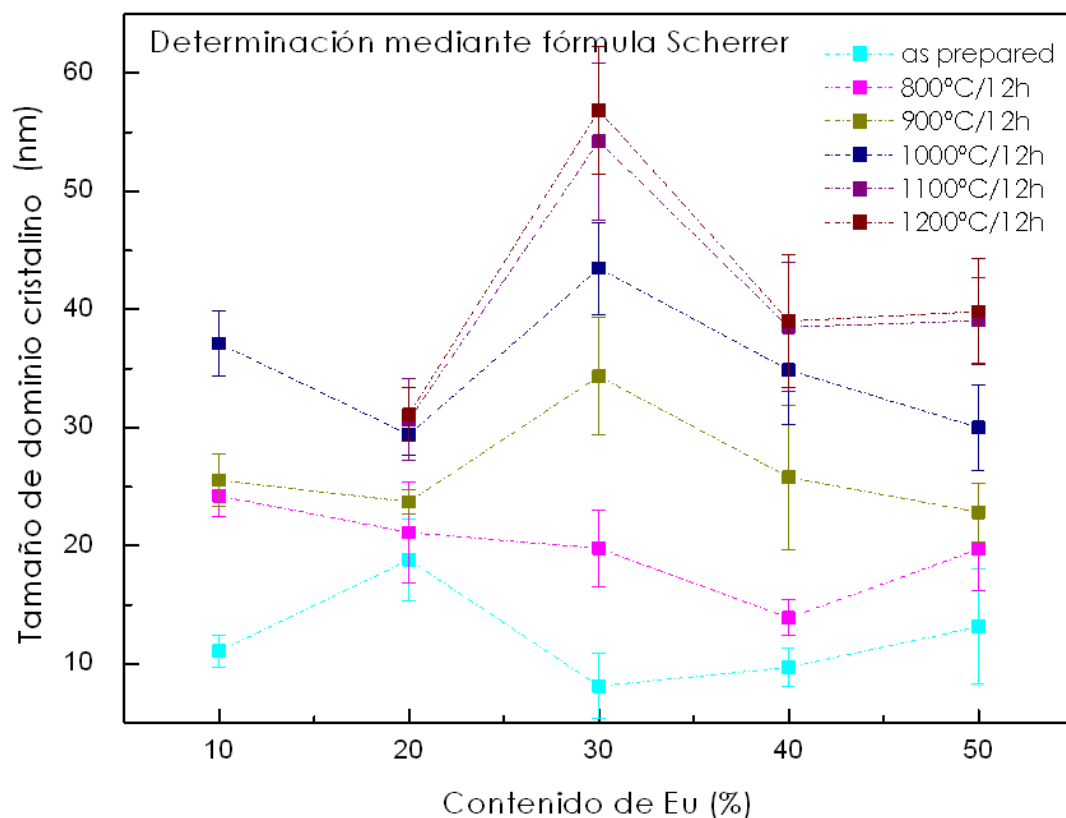


Fig 21 Variación del tamaño de dominio cristalino(\AA)(ordenadas) dependiendo del contenido molar de Eu (abscisas) para las muestras "as-prepared" y en las muestras sometidas a tratamientos a 800°C, 900°C/12h, 1000°C/12h, 1100°C/12h y 1200°C/12h a partir de la aplicación de la fórmula de Scherrer sobre los patrones de DRX

III.1.1.4 STEM y Nanotomografía

Las observaciones de STEM utilizando la imagen de contraste Z con el detector HAADF han permitido identificar características no observables por los métodos convencionales de SEM y TEM.

La Fig 22 muestra la imagen obtenida mediante STEM-HAADF correspondientes a la muestra nn3 (composición molar Gd/Eu:0.07/0.03) después del tratamiento a 900°C/12h. En la Fig 22 se diferencian partículas esferoidales no aglomeradas. Se pueden observar áreas oscuras con el detector HAADF correspondientes a zonas porosas dentro de las partículas.

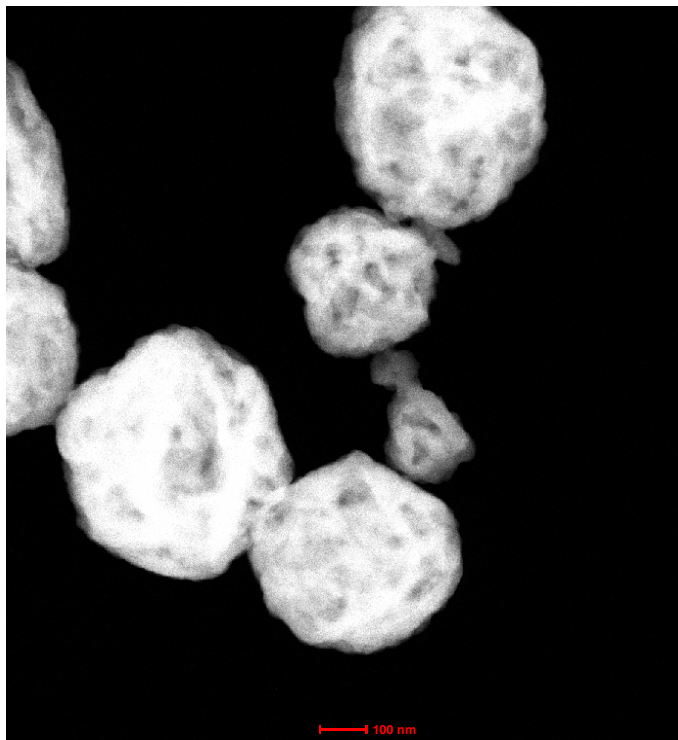


Fig 22 Imagen STEM-HAADF a bajos aumentos de la muestra con composición molar Gd/Eu: 0.07/ 0.03 después de un tratamiento térmico a 900°C/12h.

La Fig 23 es una imagen STEM-HAADF de una partícula secundaria nanoestructurada porosa y rugosa, correspondiente a la muestra nn3 (composición molar Gd/Eu:0.07/0.03) después del tratamiento a 1100°C/12h. Se puede observar cómo a esta temperatura entre las partículas se han formado cuellos de sinterización, con una notable disminución de los poros tanto en número como en extensión.

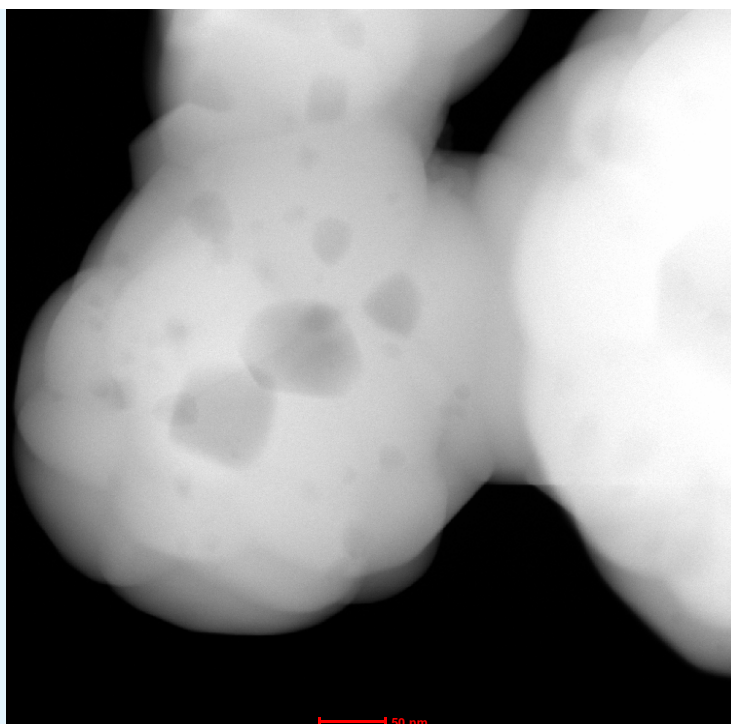


Fig 23 Imagen STEM-HAADF de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.07/0.03 después del tratamiento térmico a 1100°C/12h.

Con el fin de entender los mecanismos de crecimiento de las nanopartículas obtenidas por spray pirólisis se realizó un estudio tomográfico mediante el análisis tridimensional (3D) de las nanopartículas.

La utilización de la técnica de nanotomografía ha permitido la captura de imágenes cada 2 grados rotando la partícula en un rango entre -76° y $+76^\circ$ tal y como se explicó en la Parte Experimental (apartado II.2.2.3, página 62).

Las imágenes colectadas mediante STEM-HAADF se muestran en la Fig 24. Estas imágenes corresponden a la muestra con composición molar Gd/Eu:0.07/0.03 después de un tratamiento térmico a 900°C/12h. La línea vertical azul indica el eje de rotación vertical, y al lado superior izquierdo de cada imagen se indica el ángulo respecto al centro de rotación. Estas imágenes forman parte de un video con todas las micrografías adquiridas durante la rotación.

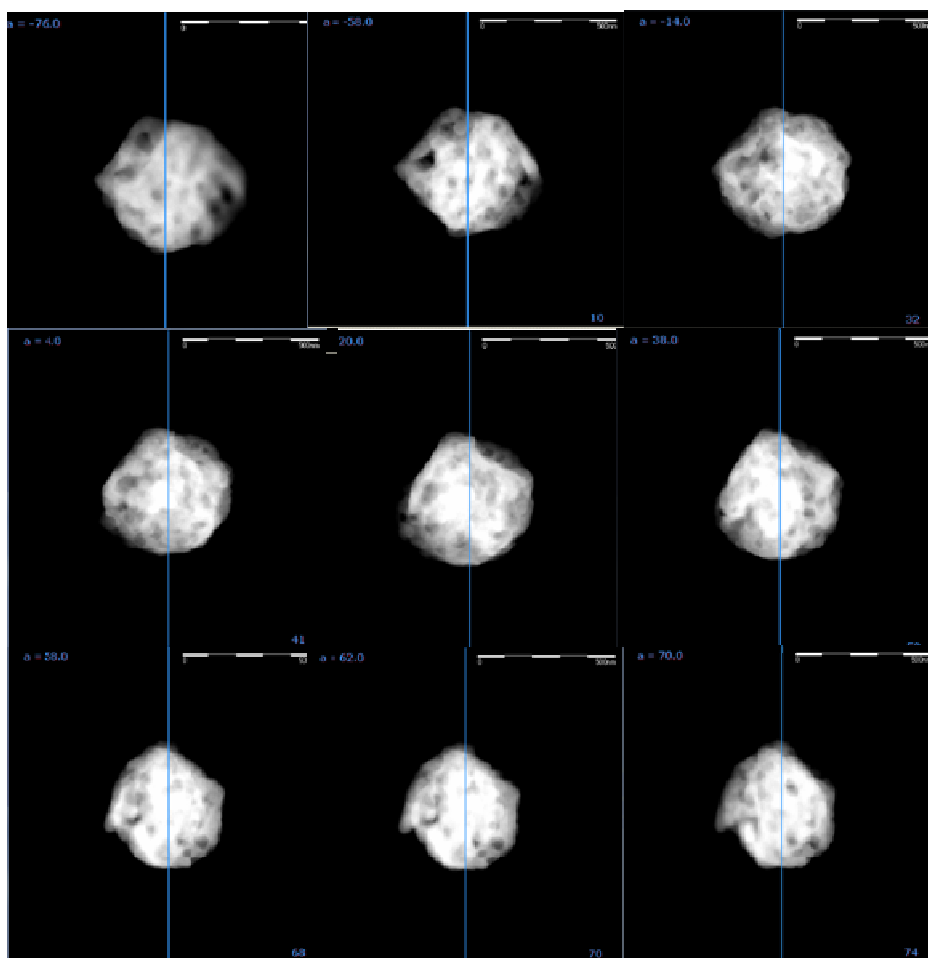


Fig 24 Series de imágenes *tilt* adquiridas en modo STEM-HAADF a diferentes ángulos (eje de rotación vertical) de la muestra con relación Gd/Eu: 0.07/0.03, tratada térmicamente a 900°C/12h. (Un video recoge las imágenes aquí mostradas).

De esta secuencia fotográfica se han seleccionado dos imágenes de la Fig 25 obtenidas tras una rotación a -76° (imagen superior) y a -10° (imagen inferior). El contraste de la imagen permite identificar zonas oscuras que indican la existencia de poros cuyo diámetro mayor llega a alcanzar los 66nm aunque su tamaño es muy variable pudiéndose diferenciar poros muy pequeños de 44nm o inferiores.

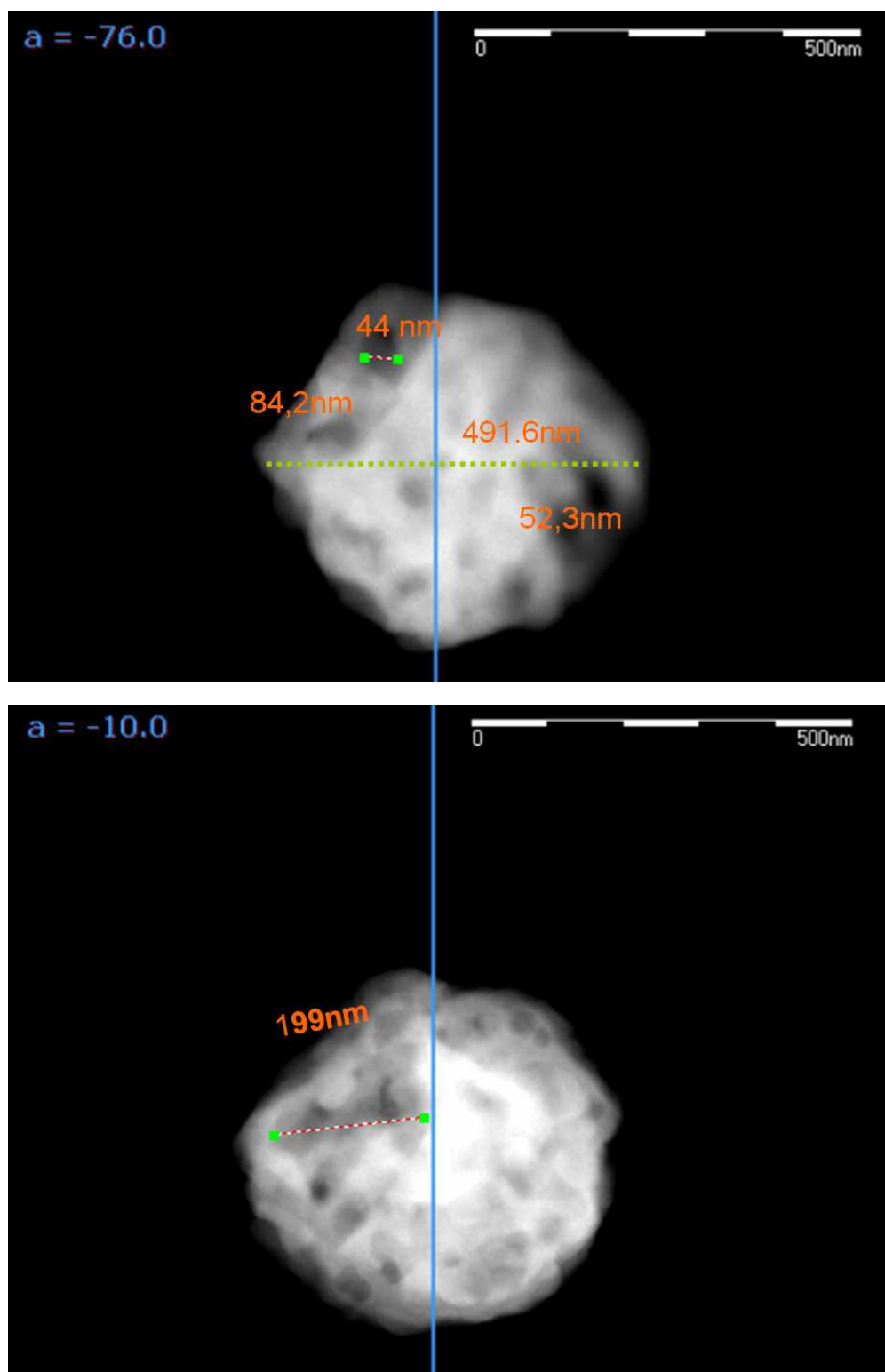


Fig 25 Imágenes STEM-HAADF en modo "tilt series" de la muestra con composición molar Gd/Eu: 0.07/0.03 después del tratamiento térmico a 900°C/12h.

La reconstrucción mediante los programas Inspect 3D y AMIRA ha permitido identificar detalles de una partícula con composición molar

$\text{Gd}/\text{Eu}:0.07/0.03$ después de un tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$. Dicha reconstrucción se muestra en la serie de imágenes de Fig 26. Es evidente que en la reconstrucción hay un mejor contraste en las imágenes y que en ella se detallan aspectos como la porosidad y rugosidad de la superficie.

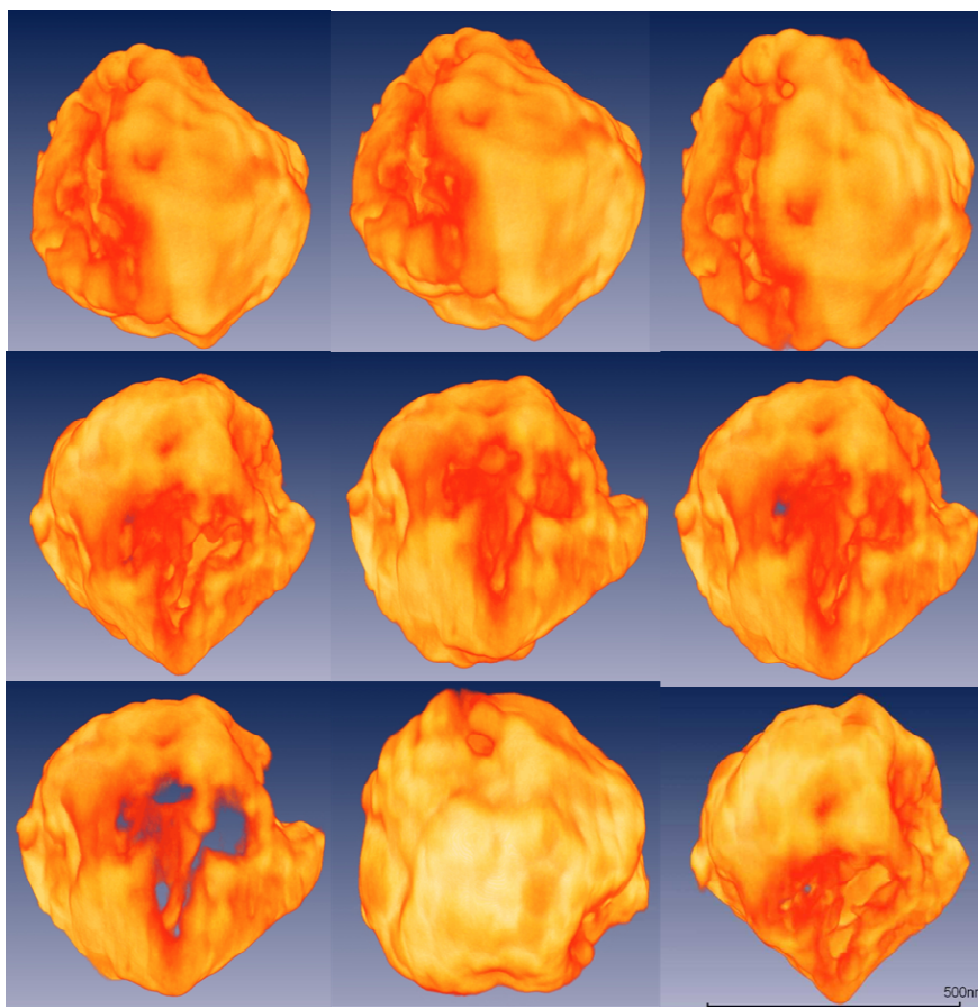


Fig 26 Reconstrucción tomográfica en 3D procesada mediante ordenador de las imágenes adquiridas mediante STEM-HAADF de una partícula con composición molar $\text{Gd}/\text{Eu}:0.07/0.03$ después de un tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$. Cada imagen corresponde a un ángulo diferente de proyección. (Existe un video mostrando las imágenes reconstruidas).

En la Fig 27 se muestra la superficie externa de una nanopartícula del sistema nn3 reconstruida. Se diferencian claramente tres poros de morfología irregular cuyo diámetro mayor varía entre 94 y 44nm, llegando a estar en ocasiones interconectados. El hecho de que los poros están interconectados entre sí, refuerza la hipótesis planteada de que las partículas son huecas debido

a que las condiciones experimentales empleadas durante la síntesis favorecen una precipitación rápida junto con una reacción superficial, más que una precipitación en volumen y por tanto no se favorece la formación de partículas densas. Un ángulo de rotación diferente permite apreciar otra vista en la Fig 28, donde se observa el aspecto claramente rugoso de la partícula del sistema nn3.

La facilidad de realizar cortes transversales sobre la imagen reconstruida mediante el programa inspect 3D ha permitido observar detalles externos e internos de la partícula tal y como se muestra en la Fig 29 y Fig 30. La superficie externa rugosa mostrada en la Fig 29 indica una clara diferencia en el espesor de la partícula, cuyo radio puede variar entre 217nm y 246nm. El interior de la misma mostrado en la Fig 30 indica la presencia de una densa corteza superficial externa y un interior hueco. Hay una variación en el espesor de la corteza exterior que fluctúa entre 78 y 25nm. En esta misma corteza aún hay presencia de poros conectados cuyo diámetro de poro varía entre 4 y 8nm.

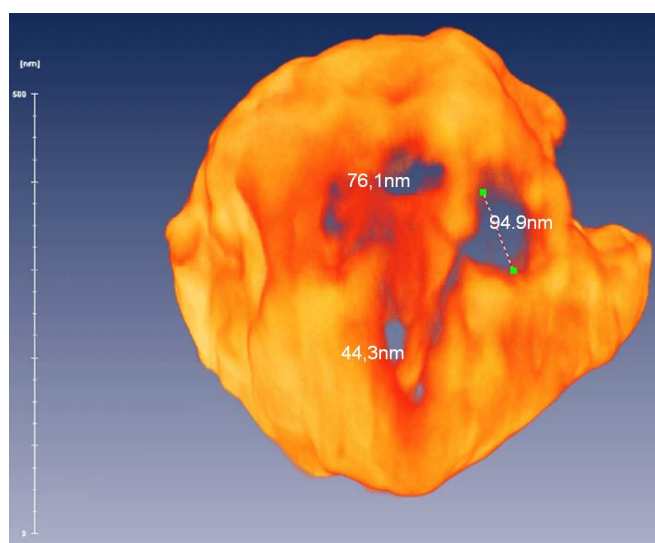


Fig 27 Detalle del exterior de una partícula nanoestructurada de la muestra nn3 (composición molar Gd/Eu:0.07/0.03) después del tratamiento térmico a 900°C/12h observándose la presencia de poros de morfología y tamaño irregular. (Imagen reconstruida por el programa inspect 3D).

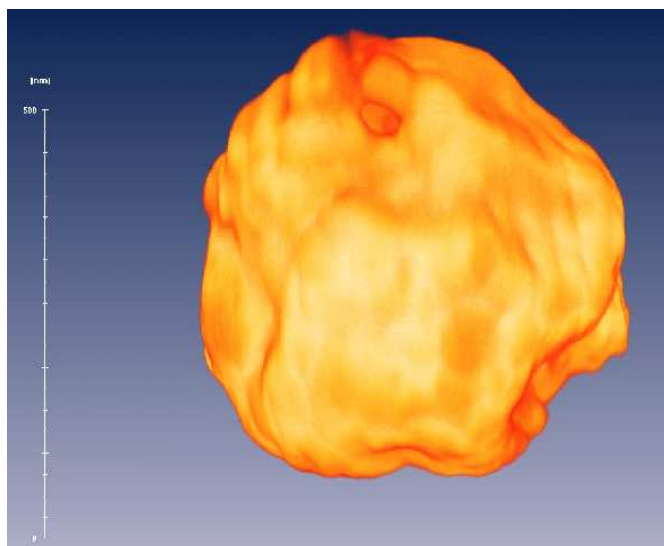


Fig 28 Exterior de una nanopartícula de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.07/0.03 después del tratamiento térmico a 900°C/12h mostrando el aspecto rugoso de su superficie. (Imagen reconstruida por el programa inspect 3D).

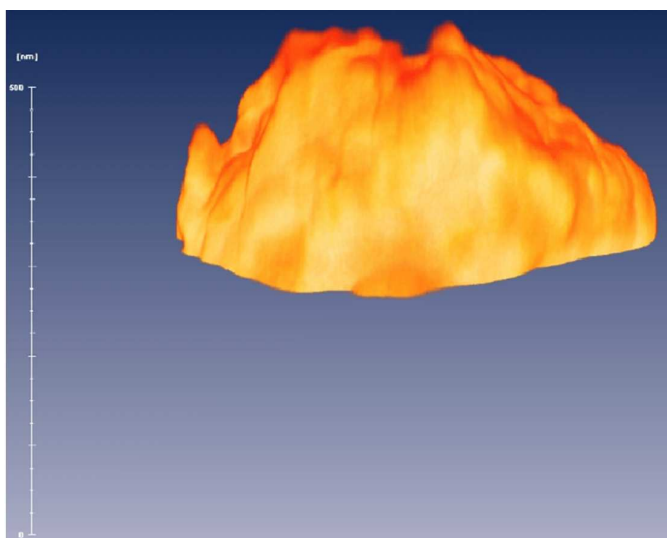


Fig 29 Corte transversal de una nanopartícula de la muestra nn3 (composición molar Gd/Eu:0.07/0.03) después del tratamiento térmico a 900°C/12h mostrando la superficie rugosa. Imagen reconstruida por el programa inspect 3D a partir de imagen HRSTEM.

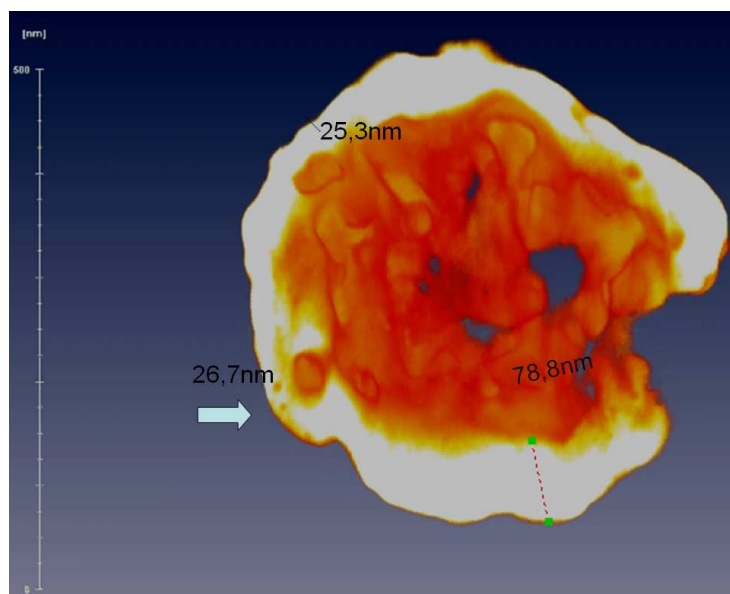


Fig 30 Corte transversal de una nanopartícula de la muestra con composición molar Gd/Eu: 0.07/0.03 después del tratamiento térmico a 900°C/12h mostrando el interior de la misma. Imagen reconstruida por el programa inspect 3D a partir de imagen HRSTEM.

De acuerdo con los resultados del análisis de nanotomografía a partir de las imágenes adquiridas y las reconstruidas se puede decir que la morfología típica de una nanopartícula después de un tratamiento a 900°C/12h indica que se trata de partículas esferoidales o subesferoidales de superficie rugosa, bastante porosas constituidas internamente por un núcleo hueco.

Las nanopartículas de la serie nn3 (composición molar Gd/Eu:0.07/0.03) sometidas a tratamiento térmico a 1100°C/12h se observaron por el método de nanotomografía. La Fig 31 muestra una serie de imágenes adquiridas a diferentes ángulos de rotación de una partícula de diámetro cercano a los 500nm. La línea vertical azul indica el eje de rotación vertical, y al lado superior izquierdo de cada imagen se indica el ángulo respecto al centro de rotación. Un video soporta todas las imágenes aquí mostradas.

Estas imágenes (Fig 31) indican una disminución en la porosidad, una mayor densificación y un claro aumento de la cohesión entre las partículas, confirmando lo observado mediante STEM y TEM.

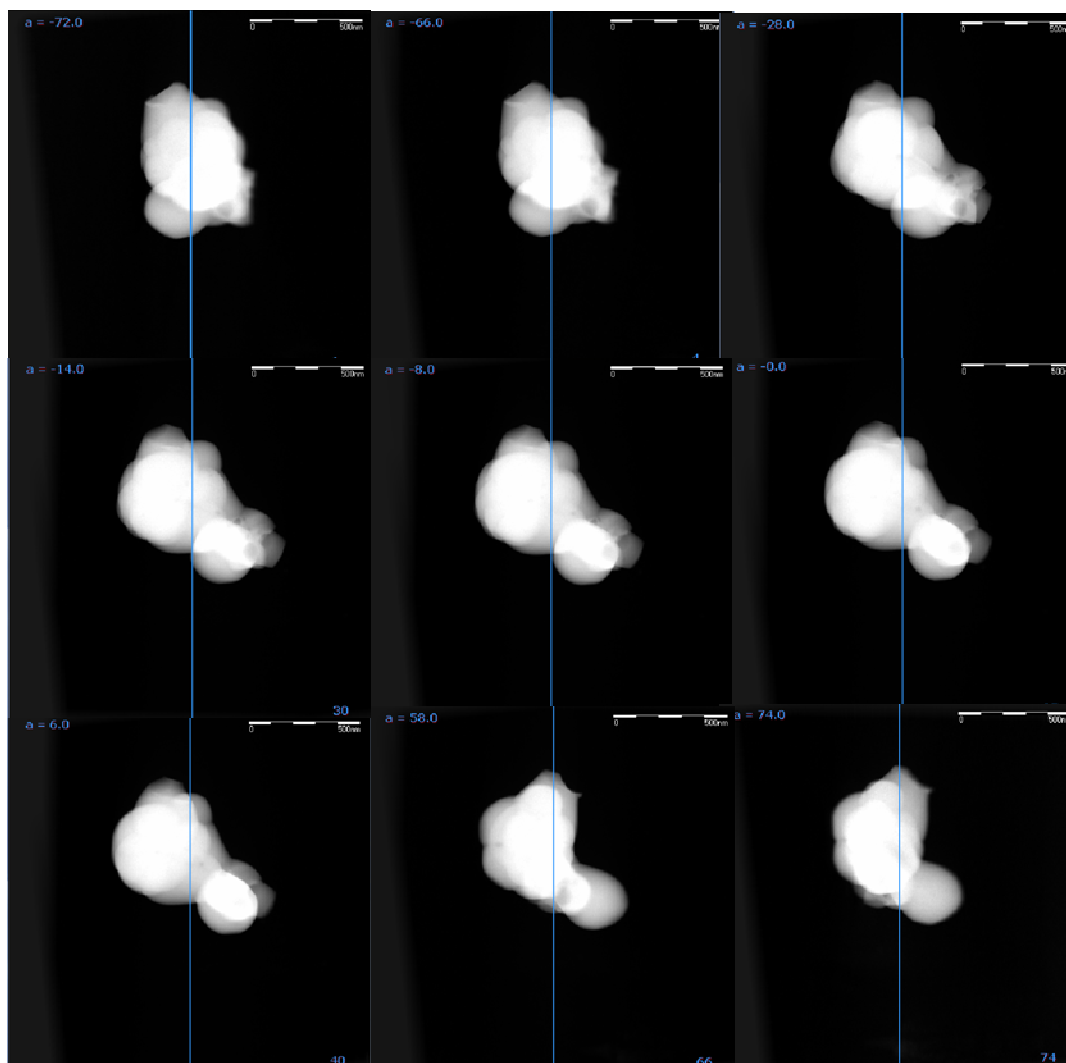


Fig 31 Series de imágenes tilt adquiridas en modo STEM-HAADF a diferentes ángulos (eje de rotación vertical) de la muestra nn3 (composición molar Gd/Eu:0.07/0.03) tratada térmicamente a 1100°C/12h. (Un video recoge las imágenes aquí mostradas).

En la Fig 32 y Fig 33 se muestran tres diferentes ampliaciones de la partícula al ser rotada según el eje vertical (línea azul central), además de indicar el ángulo de rotación ejercido sobre la partícula en la esquina superior izquierda de cada micrografía. La imagen de la Fig 32 correspondiente a la muestra nn3 sometida al tratamiento térmico a 1100°C/12h muestra tres partículas individuales, en las cuales el contraste ha permitido identificar dos procesos de sinterización. El primero, y más evidente, corresponde a la unión física de las partículas debido al inicio del proceso de sinterización entre partículas, además, internamente se observa una ligera sinterización que afecta a las partículas primarias.

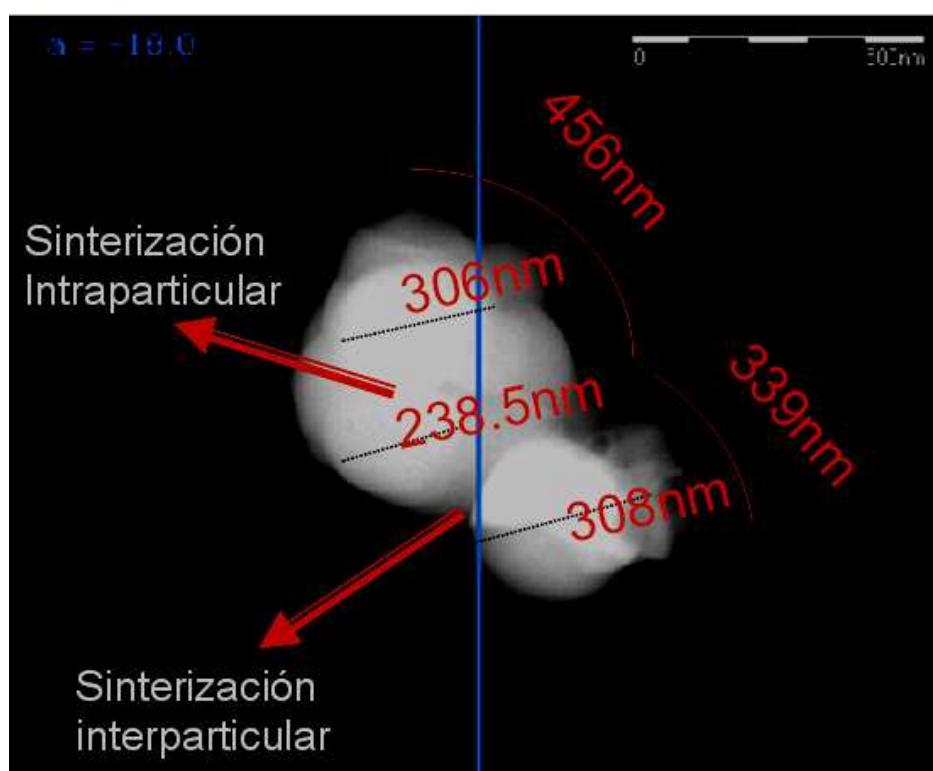


Fig 32 Detalle de una nanopartícula del tipo "tilt series" donde se diferencian aspectos del proceso de sinterización interparticular e intraparticular de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.07/0.03 después del tratamiento térmico a 1100°C/12h

En la Fig 33 se han diferenciado cada una de estas partículas conservando algunas su carácter esférico y otras en las cuales han sufrido un proceso de elongación dejando partículas cuyo diámetro mayor puede llegar a los 270nm y su diámetro menor a los 260nm.

Con base en los resultados de nanotomografía, las nanopartículas nn3 sometidas a tratamiento térmico a 1100°C/12h muestran aglomeración entre las partículas secundarias con evidencias del proceso de sinterización a nivel tanto interparticular como intraparticular, una notable disminución en su porosidad superficial y por tanto, mayor densificación.

De acuerdo con estos resultados, es evidente el cambio morfológico de las nanopartículas por efecto de la temperatura. El aspecto esférico, rugoso y hueco de las partículas "as-prepared" da paso a partículas aglomeradas y con mayor densificación después de los tratamientos térmicos superiores a 1000°C/12h como resultado del inicio del proceso de sinterización.

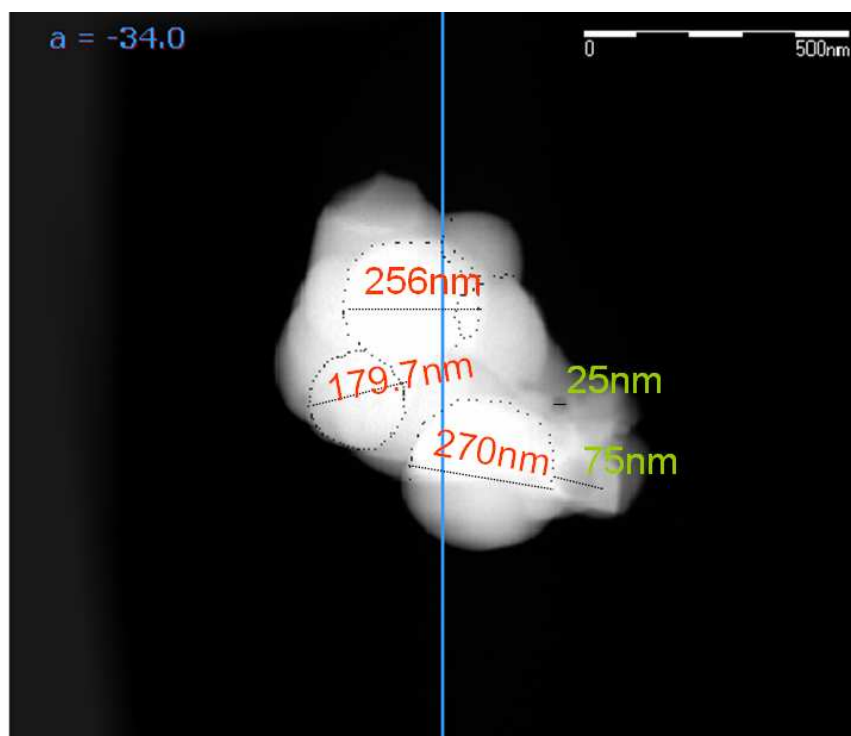


Fig 33 Imagen STEM-HAADF del tipo “tilt series” diferenciando las partículas sometidas a cohesión en la muestra con composición molar Gd/Eu 0.07:0.03 después del tratamiento térmico a 1100°C/12h.

III.1.2 Caracterización Microestructural

De acuerdo con la metodología mencionada en la Parte Experimental (apartado II.2.3 página 62) en lo relacionado con el análisis microestructural se interpretaron los resultados obtenidos a partir de los datos de difracción de rayos X realizados a las muestras iniciales y a las obtenidas después del tratamiento térmico. Los resultados obtenidos a partir del refinamiento por el método de rietveld¹ se han comparado con los resultados obtenidos de las medidas de difracción de electrones de selección de área (SAEDP), y difracción de electrones en haz convergente (CBED) teniendo en cuenta la metodología de Morniroli^{2,3} y la interpretación de imágenes de alta resolución por TEM y STEM⁴.

III.1.2.1 Difracción de Rayos X

Se han caracterizado las muestras del sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ “as prepared” y de las tratadas térmicamente para todas las composiciones atómicas. La evaluación de los patrones de difracción de rayos X muestra la formación de dos fases cristalinas en las muestras “as-prepared” independientemente de las

diferentes relaciones atómicas que se han estudiado. La fase principal (JCPDS: 43-1014) corresponde a una fase cúbica de simetría Ia-3 (GE=206) y la fase secundaria (similar a JCPDS: 37-1400), es una fase cúbica con simetría Fm-3m (GE=225). Para el refinamiento fullprof se generaron las estructuras de acuerdo con la información cristalográfica de las tablas Wyckoff⁵, tal y como se ha descrito en el apartado I.3.1.2 (página 33).

En la Fig 34 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra nn4 (composición molar Gd/Eu:0.06/0.04) junto con el resultado del refinamiento mediante el método de Rietveldt. Las fases cúbicas Ia-3 y Fm-3m han sido refinadas identificándose las reflexiones más intensas para cada una de ellas.

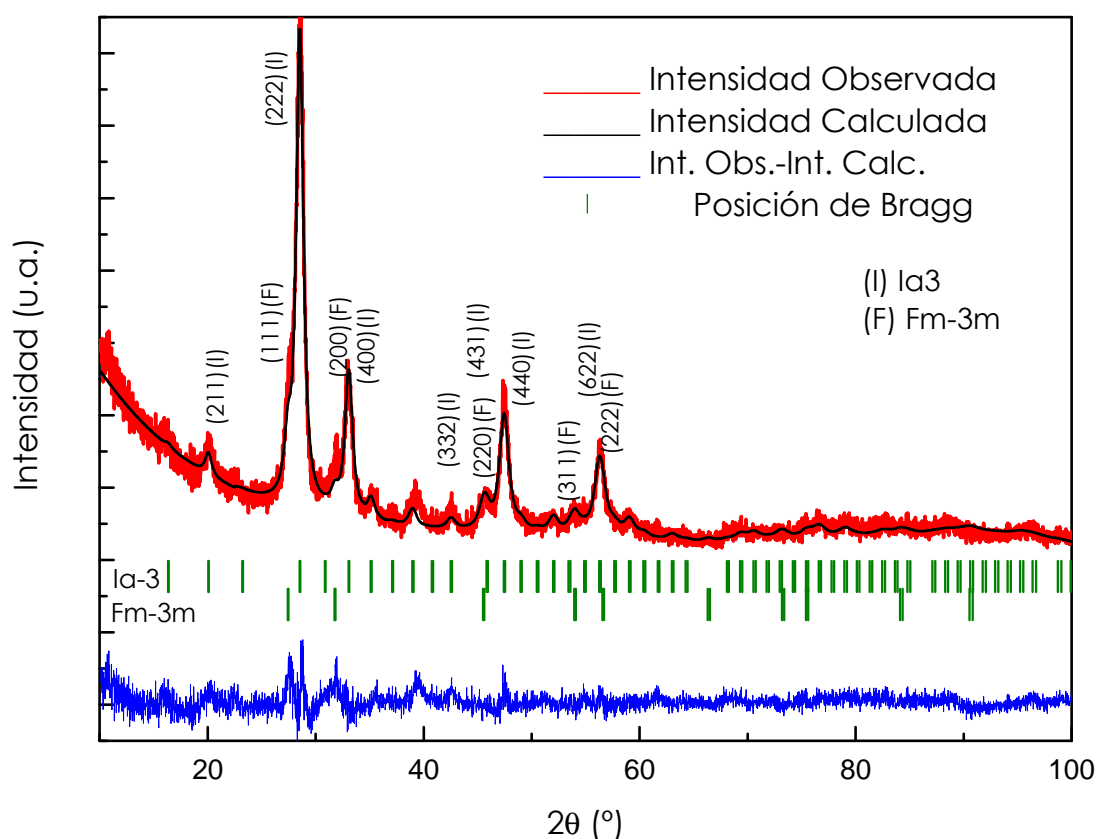


Fig 34 Patrón de difracción de rayos X de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.06/0.04 junto con el resultado del refinamiento mediante el método de Rietveldt. Se ha refinado el patrón de difracción de rayos-X considerando la presencia de dos fases cristalinas con simetría cúbica, la fase principal Ia-3 y la secundaria Fm-3m.

Se ha evaluado la influencia del contenido del ión dopante del sistema $(\text{GdEu})_2\text{O}_3$ para las concentraciones molares estudiadas. En la Tabla XVII se resumen los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento de las

muestras “as-prepared”. Se observa un aumento del porcentaje de la fase cúbica con simetría Fm-3m a medida que se incrementa el contenido del elemento dopante Eu en el sistema Gd_2O_3 .

Tabla XVII Proporción en porcentaje de las fases cristalinas presentes en las muestras “as-prepared” de acuerdo con el refinamiento rietveldt para los diferentes subsistemas del sistema Gd/Eu estudiados en esta Tesis Doctoral.

Muestras “as prepared”									
nn1		nn2		nn3		nn4		nn5	
Relación Molar Gd/Eu 0.09/0.01		Relación Molar Gd/Eu 0.08/0.02		Relación Molar Gd/Eu 0.07/0.03		Relación Molar Gd/Eu 0.06/0.04		Relación Molar Gd/Eu 0.05/0.05	
la-3	Fm-3m	la-3	Fm-3m	la-3	Fm-3m	la-3	Fm-3m	la-3	Fm-3m
88.3%	11.7%	82.37%	17.8%	78.0%	22.0%	48.39%	51.7%	10.3%	89.2%

En el subsistema nn1, la fase cristalina la-3 es mayoritaria, llegando a un porcentaje del 88%, en tanto que la muestra nn5 presenta muy bajo porcentaje de esta fase (~10%) y prácticamente sólo presenta la fase Fm-3m. En el subsistema nn4 la proporción de las dos fases es muy cercana al 50% en ambas fases cristalinas con simetría cúbica.

Se ha determinado la evolución del parámetro reticular para la fase la-3 para todas las muestras “as-prepared” independientemente de que sea la fase mayoritaria. Para la fase cristalina de simetría la-3, se observa cómo según se incrementa el contenido de Eu aumenta el parámetro reticular tal y como se muestra en la Fig 35 Los valores fluctúan entre 10,83Å y 10,85Å para la muestra nn1 y nn5 respectivamente, siendo en cualquier caso mayor en comparación con el valor bibliográfico de 10,81 Å de Gd_2O_3 (la-3) de la ficha JCPDS 43-1014.

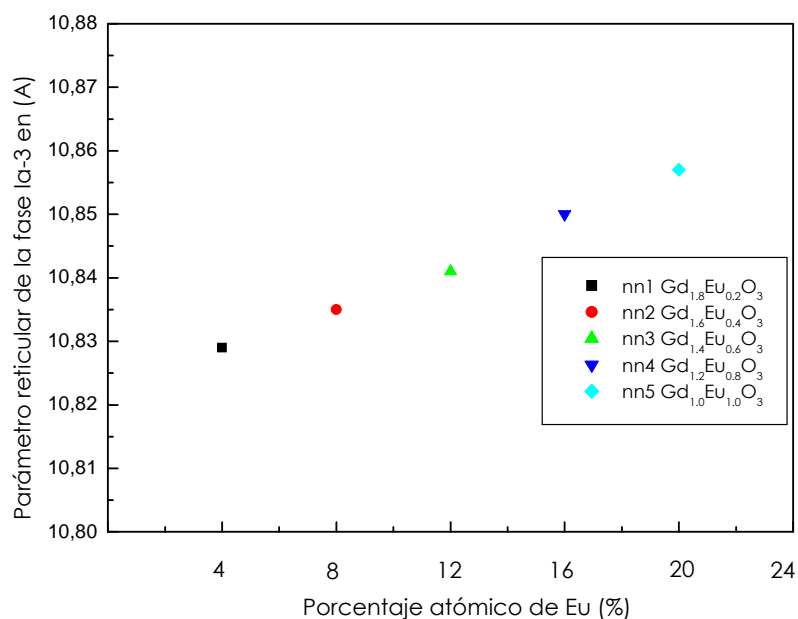


Fig 35 Variación del parámetro reticular de la fase Ia-3 presente en las muestras "as-prepared" según el contenido de Eu en la solución sólida $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$

También se ha determinado la evolución del parámetro reticular de la fase cúbica minoritaria para las soluciones sólidas con bajos contenidos en elemento dopante, pero mayoritarias para las fases con altos contenidos en Eu. En la Fig 36 se observa la evolución del parámetro reticular a medida que aumenta el contenido de Eu.

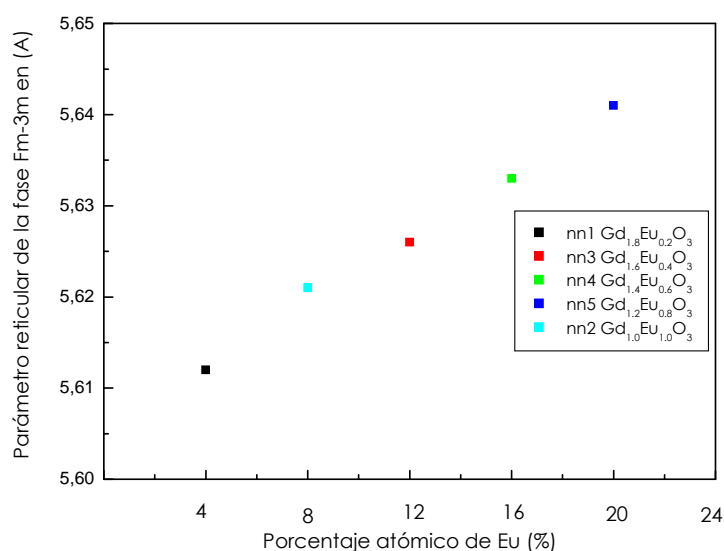


Fig 36 Variación del parámetro reticular de la fase Fm-3m presente en las muestras "as-prepared" según el contenido de Eu

La evolución de los patrones de difracción de rayos X antes y después de los tratamientos térmicos ha sido representada en las Fig 37(nn1), Fig 38 (nn2), Fig 39 (nn3), Fig 40 (nn4) y Fig 41 (nn5). La temperatura de síntesis en todos los subsistemas para obtener las muestras “as-prepared” en todos los casos fue de 700°C y los tratamientos térmicos posteriores fueron realizados a temperaturas de 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C y 1200°C durante 12h todos ellos.

Como se aprecia en cada una de las figuras, únicamente las muestras “as-prepared” presentan anchos máximos de difracción anchos indicadores de material nanocristalino y la posible presencia de tensiones residuales. En todas ellas los máximos de difracción identificados corresponden a las fases cúbicas con simetría Ia-3 y Fm-3m, esta última fase identificada en los gráficos mediante (*). El tratamiento térmico ha permitido una mejor definición de los máximos de difracción indicando la correspondiente cristalización y el crecimiento y estabilización de las fases cristalinas más estables. Con el tratamiento a 800°C/12h únicamente se ha identificado la fase cúbica con simetría Ia-3, en todas las muestras del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ estudiadas en esta Tesis Doctoral, la cual prevalece hasta el tratamiento a 1200°C/12h que es la temperatura máxima de los tratamientos térmicos posteriores. Los máximos de difracción más intensos (222) a $2\theta \sim 28,5^\circ$, (400) a $2\theta \sim 33,1^\circ$, (440) a $2\theta \sim 47,5^\circ$ y (622) a $2\theta \sim 56,4^\circ$ se encuentran señalados en cada uno de los difractogramas.

En la Fig 37 se ha representado la evolución de los patrones de difracción de rayos X de la muestra de la serie nn1 (Gd/Eu:0.09/0.01) antes y después de los tratamientos térmicos. El difractograma de la muestra “as-prepared” presenta máximos de difracción anchos y poco definidos aunque pueden diferenciarse las intensidades de la familia de planos (222) (440) y (622) de la fase cúbica mayoritaria de simetría Ia-3. La fase Fm-3m se manifiesta como hombros poco definidos de baja intensidad. A partir del tratamiento térmico a 800°C/12h, sólo se observan las reflexiones características de la fase Ia-3 con máximos de difracción estrechos y bien definidos. La intensidad de dichos máximos se mantiene hasta las muestras con tratamientos térmicos de temperatura superior, por lo que no se observan otros cambios estructurales ni la aparición ni transformación de otras fases cristalinas.

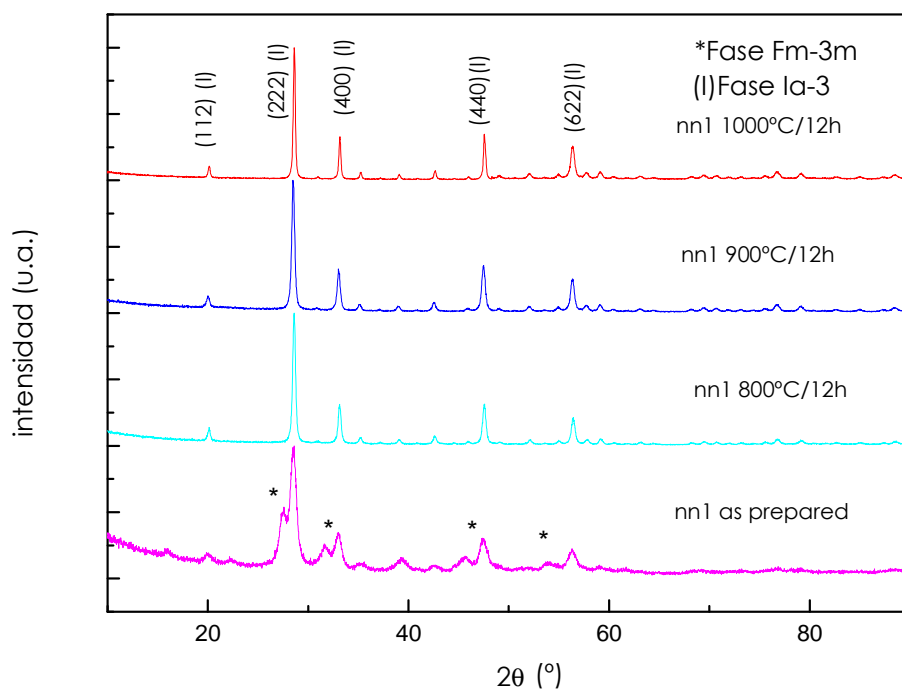


Fig 37 Evolución de los patrones de difracción de rayos X de las muestras nn1 "as prepared" y después de los tratamientos térmicos.

Similares resultados se han obtenido para la serie nn2 (composición molar Gd/Eu:0.08/0.02), tal y como se muestra en la Fig 38, donde se han identificado igualmente la fase mayoritaria de simetría Ia-3 y la fase minoritaria Fm-3m, en la muestra "as-prepared". En este caso se ha observado una ligera disminución en las intensidades de los máximos de difracción, correspondientes a la fase mayoritaria Ia-3 en comparación con la fase minoritaria Fm-3m.

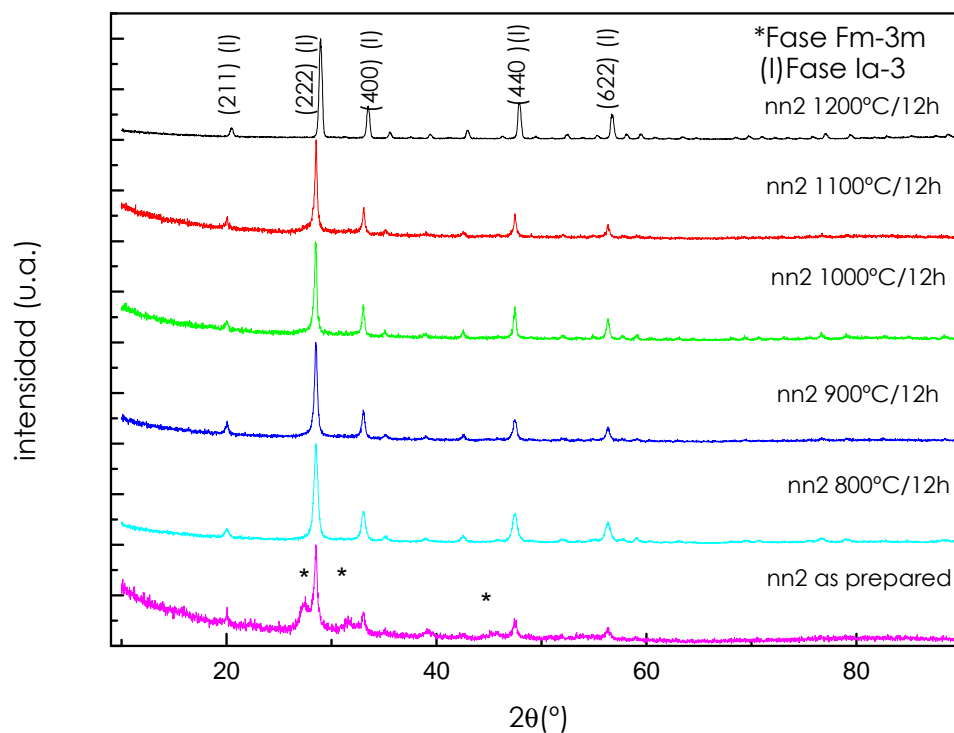


Fig 38 Evolución de los patrones de difracción de rayos X de las muestras nn2 "as prepared" y después de los tratamientos térmicos.

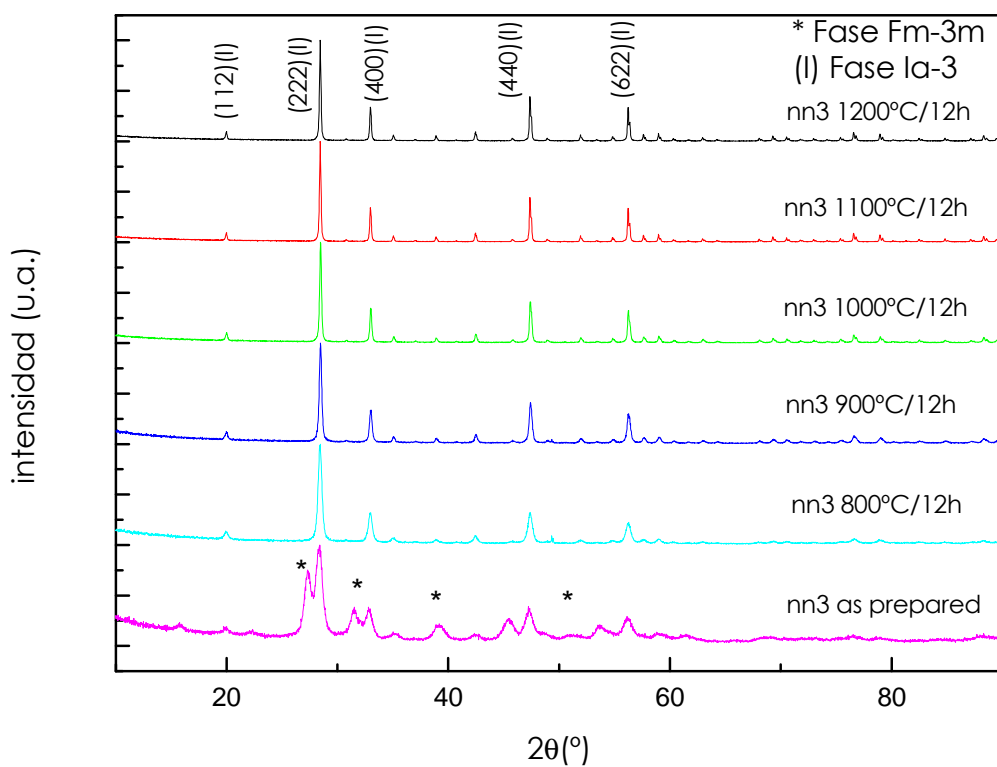


Fig 39 Evolución de los patrones de difracción de rayos X de las muestras nn3 "as prepared" y después de los tratamientos térmicos.

En la Fig 39 se ha representado la evolución de los patrones de difracción de rayos X de la serie nn3 (Gd/Eu:0.07/0.03). Es evidente que la muestra “as-prepared” presenta una mejor definición en los máximos de difracción de las dos fases cúbicas identificadas, Ia-3 y Fm-3m, aunque se trata de máximos de difracción muy anchos. La intensidad relativa de los picos de difracción es superior a la de las series nn1 (Fig 37) y nn2 (Fig 38). El efecto de la temperatura sobre las muestras ha mejorado la definición de los máximos de la fase Ia-3 que se mantiene hasta el tratamiento hasta $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ como consecuencia de la estabilización de la fase cúbica de simetría Ia-3, la cristalización y la disminución de los posibles defectos estructurales.

La Fig 40 muestra los perfiles de difracción de rayos X de la serie nn4 (Gd/Eu:0.06/0.04). La situación es similar a las series nn1 (Fig 37) y nn2 (Fig 38), con picos anchos y poco definidos en “as-prepared” tanto para la fase Ia-3 como para la Fm-3m. El efecto de los tratamientos térmicos ha conseguido estabilizar y aumentar la cristalinidad de la fase cúbica de simetría Ia-3.

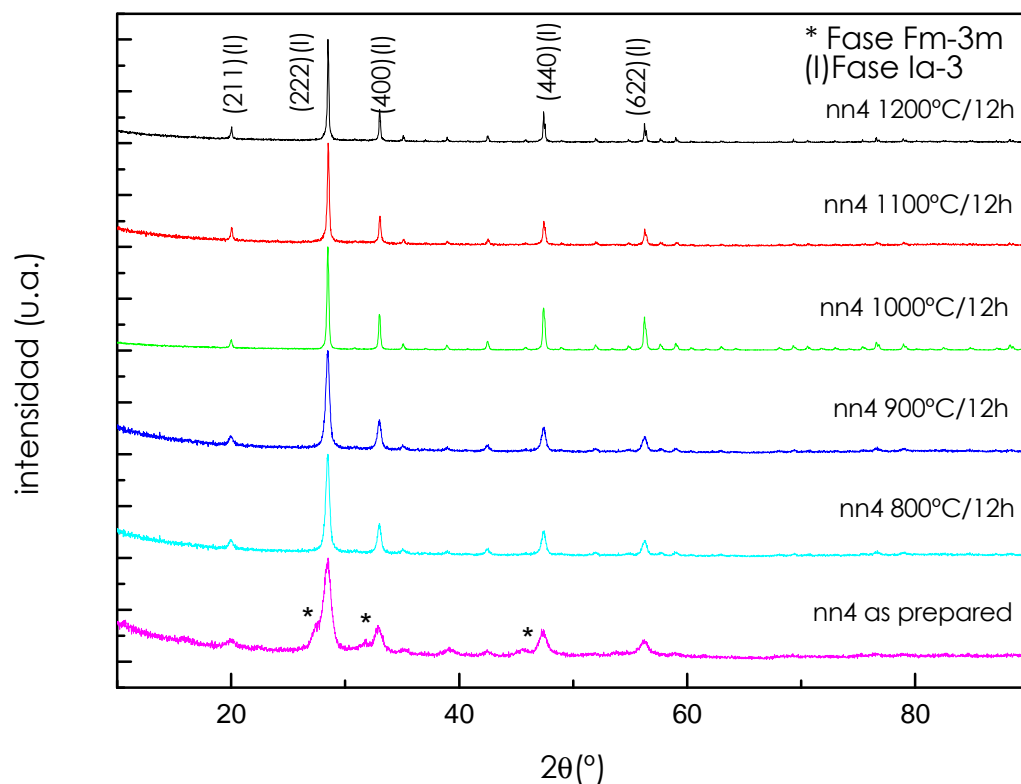


Fig 40 Evolución de los patrones de difracción de rayos X de las muestras nn4 “as-prepared” y después de los tratamientos térmicos.

En la Fig 41 se muestran todos los difractogramas de la serie nn5 (composición molar Gd/Eu:0.05/0.05) correspondientes a la muestra “as prepared” y a las muestras después de los tratamientos térmicos a alta temperatura. El perfil de la muestra “as-prepared” muestra una mejor definición en cuanto a la intensidad de los máximos o reflexiones de la fase mayoritaria de simetría Fm-3m comparados con las reflexiones correspondientes a la fase Ia-3 que es minoritaria en esta concentración atómica. El efecto de la temperatura produce la desaparición de la fase cúbica de simetría Fm-3m mayoritaria en “as prepared”, identificándose únicamente la fase cúbica de simetría Ia-3. El efecto de los tratamientos térmicos de la muestra con mayor contenido en Eu es completamente similar a la de las muestras con menor contenido en Eu.

En todos los casos, los tratamientos térmicos a temperaturas mayores o iguales a $800^\circ\text{C}/12\text{h}$ producen una estabilización de la fase Ia-3 y la desaparición de la fase minoritaria Fm-3m.

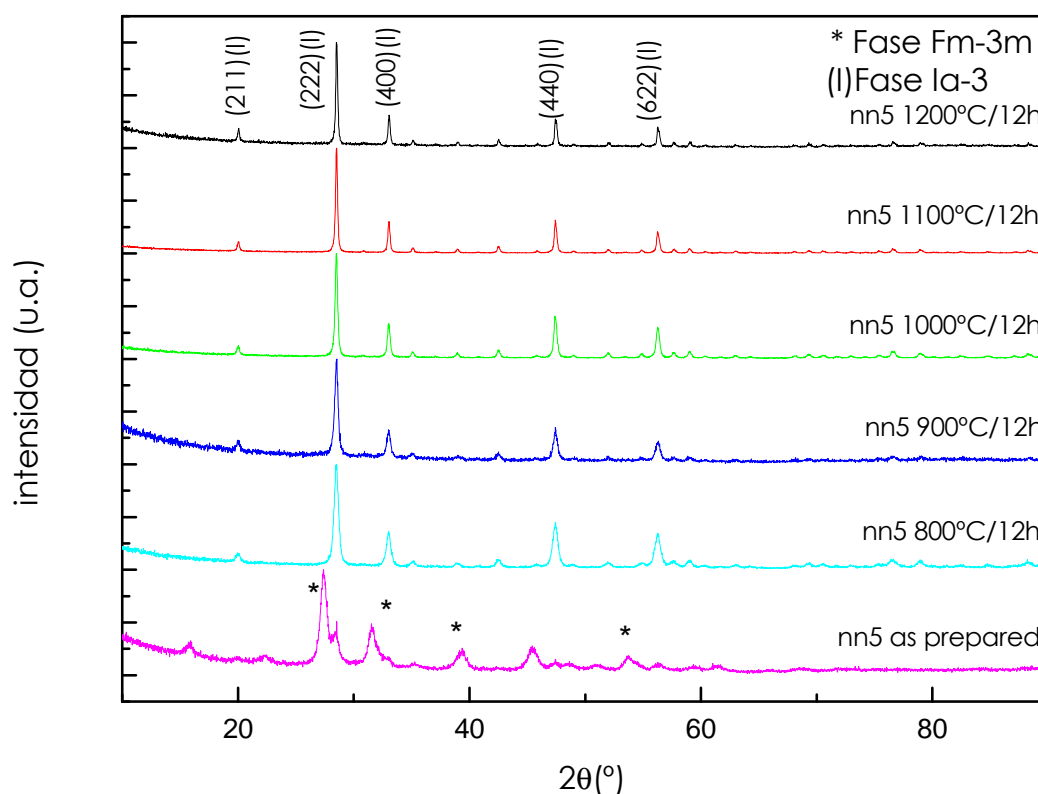


Fig 41 Evolución de los patrones de difracción de rayos X de las muestras nn5 “as prepared” y después de los tratamientos térmicos.

En las muestras de partículas nanoestructuradas del sistema Gd:Eu, con diferentes contenidos de elemento dopante se ha determinado la evolución de los parámetros cristalinos, con la temperatura de los tratamientos térmicos de manera similar a lo realizado para las muestras “as-prepared”. En la Fig 42 se muestra, a modo de ejemplo, uno de los refinamientos llevados a cabo sobre la muestra nn2 después de un tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/12$. Para el refinamiento se ha utilizado la información cristalográfica de la fase cristalina cúbica de simetría Ia-3. Se han graficado la intensidad experimental u observada y la calculada, y el perfil resultante de la diferencia entre ambas intensidades. Esta diferencia entre la intensidad observada y la calculada (en azul) proporciona una idea del buen ajuste según el modelo propuesto (fase de simetría Ia-3). Los índices de Miller (en verde) también se identifican para cada uno de los máximos de difracción.

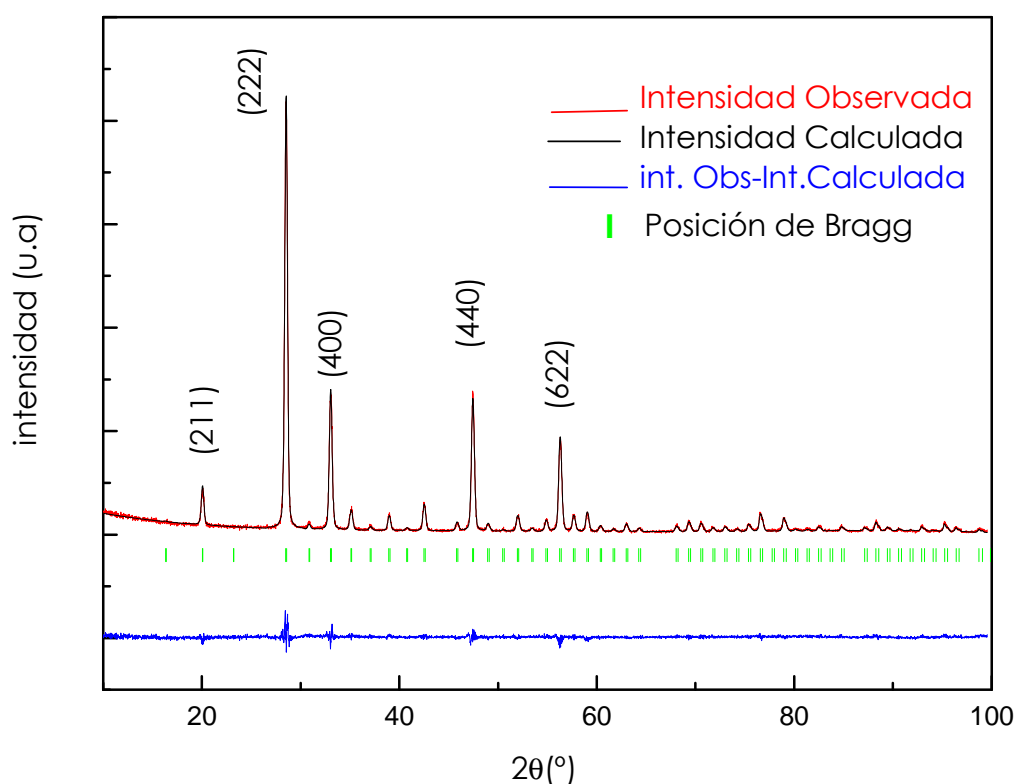


Fig 42 Refinamiento rietveld realizado al patrón de difracción de rayos-X de la muestra nn2 después de un tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ de acuerdo con la fase cúbica de simetría Ia-3.

Los resultados de los cálculos del parámetro reticular han sido graficados para las muestras con diferente contenido atómico de Eu y sometidas a tratamientos térmicos se muestran en la Fig 43. Existe una tendencia a disminuir del parámetro reticular de la fase la-3 hasta la temperatura de 900°C para posteriormente subir ligeramente y estabilizarse hasta llegar a la temperatura de 1200°C independientemente de cual sea el contenido atómico de Eu. La inicial disminución del parámetro desde las muestras “as-prepared” a las muestras tratadas térmicamente es similar para todas las concentraciones de ión Eu. En la Fig 43 se señala cual es el valor teórico del sistema Gd_2O_3 con estructura cristalina cúbica y simetría la-3.

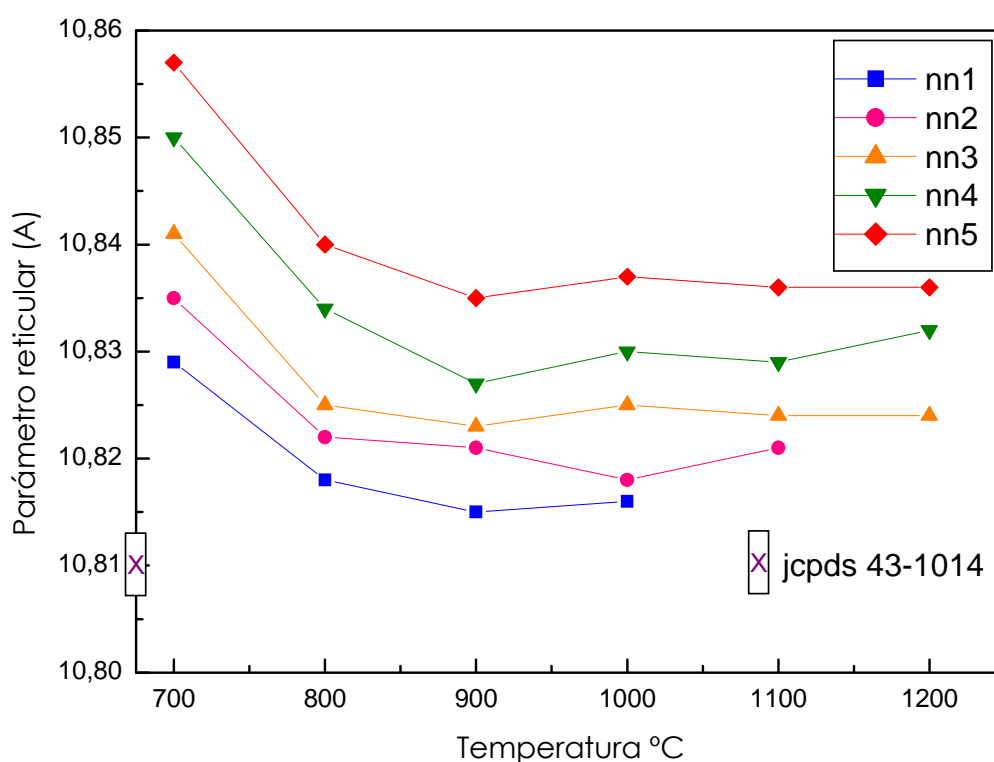


Fig 43 Variación del parámetro reticular en todas las muestras del Sistema Gd_2O_3 y sus tratamientos térmicos

En la Tabla XVIII se muestran las fases cristalinas identificadas después del ajuste rietveld junto con los índices de ajuste obtenido⁶, confirmando que las fases observadas experimentalmente concuerdan bastante bien con los modelos propuestos, estando estos índices en los intervalos aceptables.

Sólo se alejan de los valores óptimos en las muestras “as-prepared” como resultado de las tensiones residuales, cierto carácter amorfo, además de nanocristalino y la presencia de dos fases cristalinas. De igual manera, a medida que se incrementa en el contenido atómico de Eu^{+3} y disminuye el de Gd^{+3} , hay un incremento en el parámetro reticular sin llegar a alcanzar el valor del Eu_2O_3 .

Tabla XVIII Parámetros reticulares e índices de ajuste obtenidos ajuste rietveld de los resultados de DRX para la solución sólida sustitucional $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ para todas las composiciones estudiadas

Subsistema	Relación Gd/Eu	Temperatura	Fase	Parámetro reticular Å	Rb	Rf	Rp	Rwp	χ^2
nn1	0.09/0.01	as-prepared (700°C)	Ia-3	10.829(3)	9.7	12.4	9.48	12.4	2.46
		as-prepared (700°C)	Fm-3m	5.6242(1)	8.14	13	9.48	12.4	2.46
		800°C/12h	Ia-3	10.8187 (4)	2.65	3.47	7.23	9.97	1.27
		900°C/12h	Ia-3	10.8156 (4)	2.74	2.72	6.79	9.29	1.35
		1000°C/12h	Ia-3	10.8166 (3)	2.97	3.23	7.85	10.7	1.65
nn2	0.08/0.02	as-prepared (700°C)	Ia-3	10.835(1)	9.88	8.93	11.1	14.2	2.82
		as-prepared (700°C)	Fm-3m	5.620(1)	13.9	10.1	11.1	14.2	2.82
		800°C/12	Ia-3	10.839(6)	5.77	3.84	7.50	9.67	1.38
		900°C/12	Ia-3	10.8261(4)	3.65	3.47	7.90	10.9	1.49
		1000°C/12h	Ia-3	10.8373(3)	5.72	7.84	8.57	11.9	1.49
		1100°C/12h	Ia-3	10.8180(1)	4.83	5.83	9.86	13.2	1.92
		1200°C/12h	Ia-3	10.8360(4)	8.78	14.7	10.3	14.0	1.70
nn3	0.07/0.03	as-prepared (700°C)	Ia-3	10.841(4)	13.4	9.44	13.3	17.8	3.8
		as-prepared (700°C)	Fm-3m	5.626(5)	12.8	5.66	13.3	17.8	3.8
		800°C/12h	Ia-3	10.8251(7)	6.19	6.54	8.21	11.6	1.39
		900°C/12h	Ia-3	10.8235(3)	4.97	4.24	8.67	12	1.38
		1000°C/12h	Ia-3	10.825(2)	5.01	3.66	8.6	11.8	1.58
		1100°C/12h	Ia-3	10.820(1)	5.38	3.77	8.94	12	1.8
		1200°C/12h	Ia-3	10.8248(1)	6.78	7.87	9.92	13.3	1.83
nn4	0.06/0.04	as-prepared (700°C)	Ia-3	10.851(3)	7.22	10.7	10.4	13.8	1.60
		as-prepared (700°C)	Fm-3m	5.633(3)	15.4	10.7	10.4	13.8	1.6
		800°C/12h	Ia-3	10.835(9)	7.82	13.9	10.6	13.9	1.81
		900°C/12h	Ia-3	10.828(1)	13.1	23.6	10.7	14.6	1.46
		1000°C/12h	Ia-3	10.8305(2)	3.90	4.66	8.37	11.8	1.39
		1100°C/12h	Ia-3	10.829(6)	15.7	26.7	12.9	17.2	1.91
		1200°C/12h	Ia-3	10.832(5)	13.2	22.5	12.8	17.0	2.29
nn5	0.05/0.05	as-prepared (700°C)	Ia-3	10.8578(4)	15.3	6.73	15.5	20.8	3.3
		as-prepared (700°C)	Fm-3m	5.641(2)	6.02	4.11	32.1	20.8	3.3
		800°C/12h	Ia-3	10.840(6)	4.97	4.05	10.5	14.2	1.5
		900°C/12h	Ia-3	10.835(1)	15.8	25	12.1	16.5	1.44
		1000°C/12h	Ia-3	10.837(4)	4.95	4.3	9.52	13.1	1.3
		1100°C/12h	Ia-3	10.836(3)	4.76	6.49	9.53	13.2	1.53
		1200°C/12h	Ia-3	10.836(5)	14.2	21.5	13.2	17.9	1.63

III.1.2.2 Difracción de electrones (DE), HRTEM y HRSTEM

Los resultados de difracción de electrones en combinación con las observaciones de HRTEM y HRSTEM permiten confirmar y ampliar la información estructural obtenida a partir del análisis de los patrones de DRX de las fases identificadas para las distintas composiciones evaluadas del Sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$. El estudio mediante difracción de electrones se encuentra limitado debido al espesor de las partículas nanoestructuradas obtenidas y al tamaño nanométrico de las mismas. En la mayoría de los casos, los patrones de difracción de electrones son anillos indicando el carácter policristalino del material siendo difícil encontrar cristales aislados. Las fases identificadas mediante difracción de anillos de policristal han sido confirmadas mediante la utilización de las técnicas de nanodifracción, HRTEM y HRSTEM con el fin de minimizar el posible efecto dinámico que puede estar presente en la difracción de electrones de anillos, seleccionando cristales de dimensiones muy pequeñas, en las cuales el comportamiento sea prácticamente cinemático. Más aún, las imágenes HRTEM que han sido interpretadas son muy sensibles a cambios en el foco y espesor de las muestras, por lo que se anexa en cada una de ellas los resultados del cálculo de imagen por el método de *multislice* tal y como se ha explicado en la descripción del método (apartado II.2.3.2.1, página 66).

En la mayoría de ellas se anexan las imágenes en HAADF- HRSTEM por contraste Z puesto que facilitan la interpretación de la estructura y los defectos debido a que el contraste es dado por el poder de *scattering* en el área iluminada con el haz enfocado y únicamente se han utilizado los electrones retrodispersados para formar la imagen. Por esta razón, los estudios en alta resolución han sido fundamentales para la interpretación tanto de las fases cristalinas como de los defectos asociados según la concentración atómica del Eu en el Sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ y los tratamientos térmicos realizados.

La Fig 44 muestra los patrones de difracción de electrones de selección de área de las muestras nn1 (Fig 44a) y nn5 (Fig 44b) “as-prepared”. En estos patrones de difracción de electrones se observa la coexistencia de las dos fases cristalinas que coincide con las identificadas por DRX (Ia-3 y Fm-3m). Los anillos indican el carácter policristalino de los materiales. Los planos cristalográficos de la fase cúbica con simetría Fm-3m están indicados con flechas y corresponden a anillos de intensidad débil en la muestra nn1 (composición molar Gd/Eu:

0.09/0.01). En la muestra nn5 dicha fase aparece como anillos de mayor intensidad. Esta evolución en la intensidad de los anillos parece estar relacionada con el porcentaje de la fase mayoritaria que se ha identificado y determinado a partir de la caracterización de los patrones de difracción de rayos X.

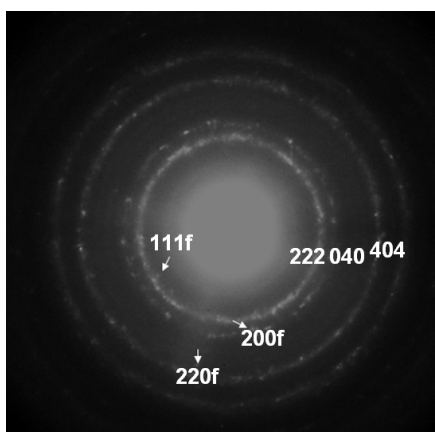


Fig 44 a Muestra nn1 "as prepared"

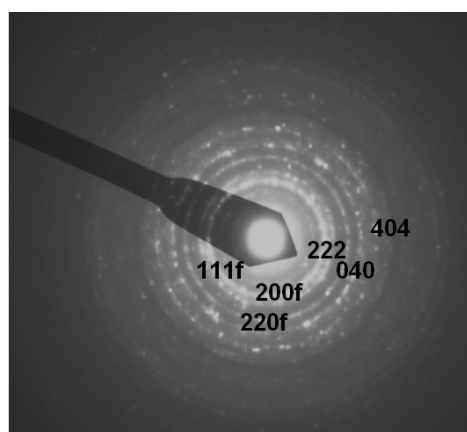


Fig 44b Muestra nn5 "as prepared"

Fig 44 Patrones de difracción de electrones de las muestras "as-prepared" con: a) composición molar Gd/Eu : 0.09/0.01 y b) composición molar Gd/Eu : 0.05/0.05. Los anillos indexados corresponden a la fase cúbica con simetría $Ia-3$ y los marcados con la letra f a la fase cúbica con simetría $Fm-3m$.

En la Tabla XIX se resumen las distancias interplanares obtenidas para la muestra nn1 "as-prepared" para la fase cúbica de simetría $Ia-3$ y se comparan con las de la ficha JCPDS 43-1014. Se han omitido reflexiones menos intensas que han sido determinadas directamente de los patrones de difracción de electrones.

Tabla XIX Parámetros reticulares experimentales de la muestra nn1 “as-prepared” considerando la fase cúbica Ia-3 comparados con los valores de la ficha JCPDS: 43-1014.

	JCPDS 43-1014 Gd ₂ O ₃	Medida Experimental Gd _{1.8} Eu _{0.2} O ₃	índices de Miller (hkl)
GRUPO ESPACIAL	206		
PARÁMETRO RETICULAR	10,81 Å	10,837 Å	
ÁNGULOS CRISTALOGRAFICOS	$\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	
Distancias interplanares en Å	4,414	4,424	112
	3,121	3,013	222
	2,8900	2,883	123
	2,703	2,692	040
	2,549	2,510	411
	2,418	2,451	042
	2,305	2,323	323
	2,207	2,249	224
	2,121	2,112	134
	1,9742	1,954	123
	1,9115	1,912	404
	1,8544	1,844	433
	1,8022	1,819	600
	1,6301	1,617	226
	1,5607	1,546	444

La información cristalográfica obtenida a partir de los patrones de difracción de electrones de selección de área de la muestra policristalina nn1 “as prepared” se resume en la Tabla XX, donde también se incluyen los datos cristalográficos de la ficha JCPDS: 37-1400. De acuerdo con los resultados, las medidas experimentales son muy similares a las reportadas en la ficha JCPDS para el Gd₂O₃.

Tabla XX Parámetros reticulares experimentales comparados con los valores de la ficha JCPDS: 37-1400 de la fase Fm-3m en nn1 "as-prepared"

	JCPDS 37-1400 Gd_2O_3	Medida Experimental $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$	Índices de Miller (hkl)
GRUPO ESPACIAL	225		
PARÁMETRO RETICULAR	5,611 Å	5,608 Å	
ÁNGULOS CRISTALOGRÁFICOS	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Distancias interplanares en Å	D_{hkl} (Å)	D_{hkl} (Å)	
	3,2	3,210	111
	2,806	2,804	200
	1,984	1,983	220
	1,692	1,676	311

Los cambios en los patrones de difracción de electrones de anillos de la muestra nn2 tanto para la muestra "as prepared" como para las correspondientes a los tratamientos térmicos se muestran en la Fig 45. Como se aprecia en la muestra "as-prepared", los anillos son anchos y bastante texturados indicando un tamaño de partícula muy pequeño y un alto contenido de defectos. Después de un tratamiento a $800^\circ\text{C}/12\text{h}$, los anillos indican la presencia de defectos, aunque la anchura de los anillos disminuye indicando un aumento en el tamaño de las partículas. En la muestra tratada a 900°C se observa una progresiva disminución en el carácter texturado de los anillos indicando un crecimiento mayor en el tamaño de partícula. En la muestra nn2 con tratamiento térmico a 1100°C se muestra un patrón de difracción de electrones de anillos en modo haz convergente con una distancia interatómica diferente a las anteriores difracciones obtenidas para las muestras tratadas a menores temperaturas. En la Fig 46 se muestra el patrón de difracción de electrones por haz convergente de la muestra nn2 después del tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$. Los planos han sido indexados de acuerdo con la fase cristalográfica monoclinica de simetría C 2/m. (JCPDS: 431015, $a=14.06\text{Å}$, $b=3.566\text{Å}$, $c=8.76\text{Å}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=100.1^\circ$ G.E.:12).

La indexación de los anillos en "as-prepared" ha confirmado la presencia de las dos fases cristalinas ambas de simetría cúbica, Ia-3 y la Fm-3m. En las muestras nn2 tratadas a $800^\circ\text{C}/12\text{h}$ y $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ se ha confirmado la presencia de una única fase cristalina cúbica de simetría Ia-3, mientras que en la muestra nn2 tratada a 1100°C se ha identificado una fase nueva, cuyos anillos de

difracción corresponden con una fase metaestable de simetría $C 2/m$ (JCPDS: 43-1014). Analizando otras zonas para la muestra $\text{nn2+1100}^\circ\text{C/12h}$ se ha identificado la coexistencia de la fase $1a-3$.

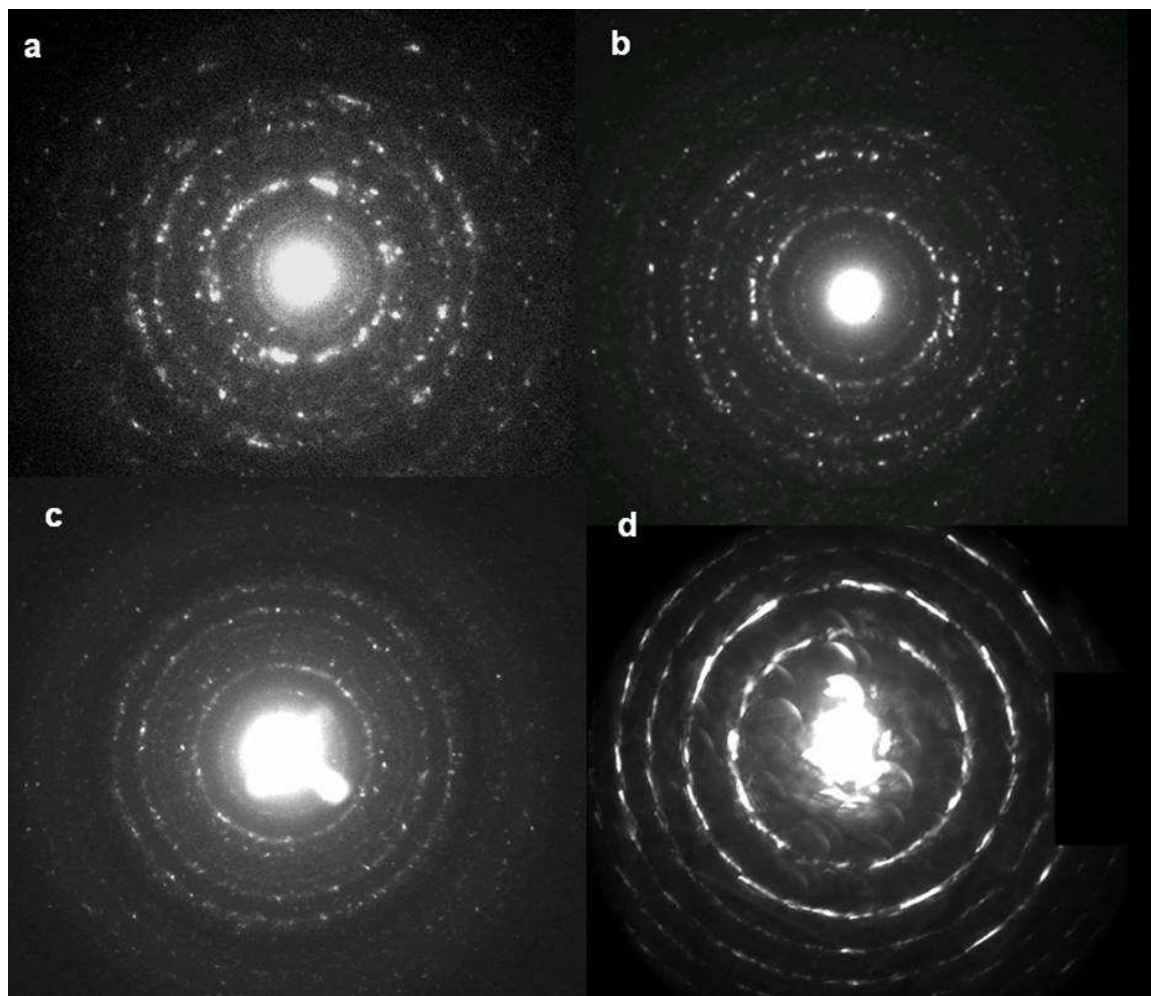


Fig 45 Patrón de difracción de electrones de anillos de la muestra con composición molar Gd/Eu : 0.08/0.02 a) “as-prepared” (SAEDP) b) 800°C/12h , (SAEDP) c) 900°C/12h (SAEDP) y d) 1100°C/12h (haz convergente).

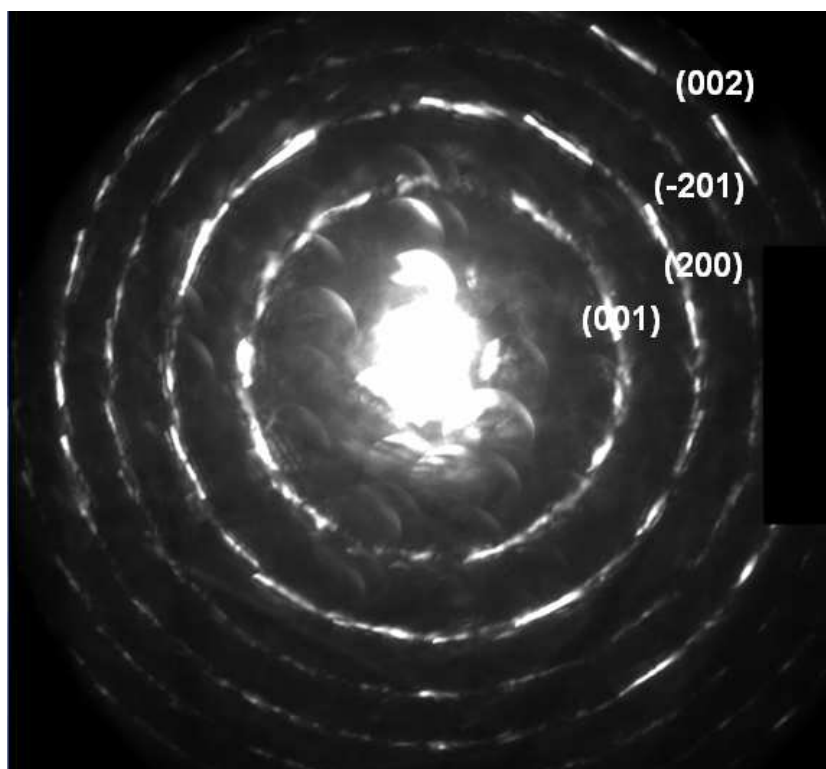


Fig 46 Patrón de difracción de electrones en modo haz convergente (CBED) de la muestra nn2 tratada a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ cuyos anillos coinciden con la fase cristalina monoclinica de simetría $C2/m$.

La Fig 47 muestra la imagen de alta resolución TEM (HRTEM) de la muestra nn1 "as-prepared" con composición molar $\text{Gd}/\text{Eu}:0.09/0.01$. Se ha identificado la fase cúbica $la\text{-}3$ la cual fue calculada y comparada con la serie de imágenes simuladas para diferentes pasos de foco y espesor. A la imagen de alta resolución TEM (HRTEM) experimental se ha superpuesto la imagen calculada que más se ajusta a la imagen experimental. En este caso, el foco (Δf) es 464nm y el espesor (t) es 30nm . Se incluye también su transformada de fourier (FFT) indexada según el eje de zona $[001]$. En la imagen se resuelven los planos (040) y (400) . En la Fig 48 se muestra el rango de serie de imágenes simuladas a diferentes pasos de foco (Δf) y espesor (t) a lo largo del eje de zona $[001]$ con la imagen señalada en recuadro que mejor se ajusta a la imagen experimental, de tal manera que cada uno de los recuadros calculados muestra como estos parámetros modifican el contraste de las imágenes⁷.

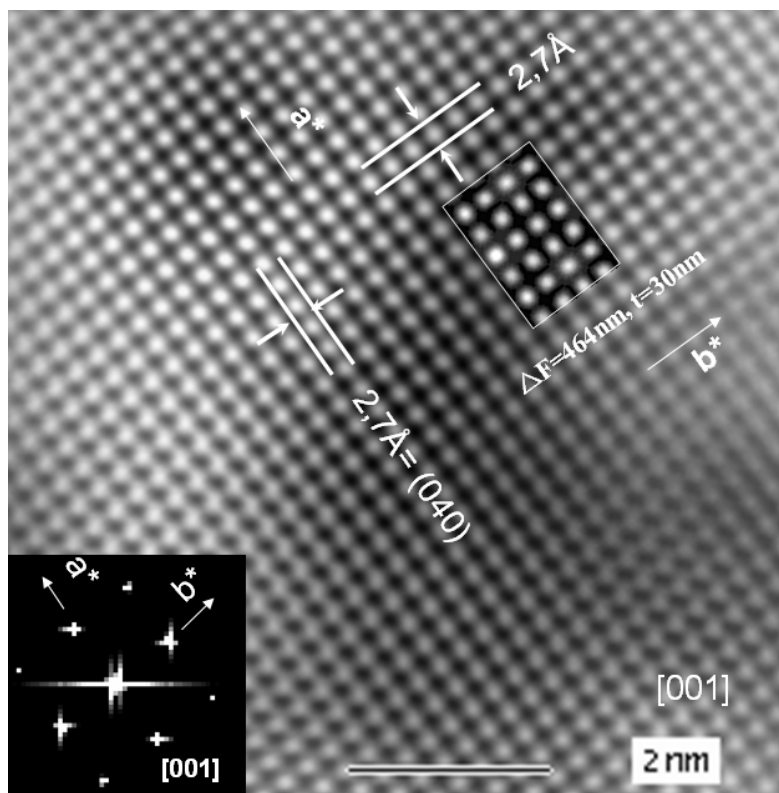


Fig 47 Imagen HRTEM de la muestra nn1 "as-prepared" de la fase cúbica Ia-3 a lo largo del eje de zona [001]. Con la *fft* correspondiente (inferior izquierdo). Inserta en la imagen la imagen calculada ($\Delta F=464\text{nm}$, $t=30\text{nm}$). La imagen marcada con un recuadro es la que mejor se ajusta a la imagen experimental.

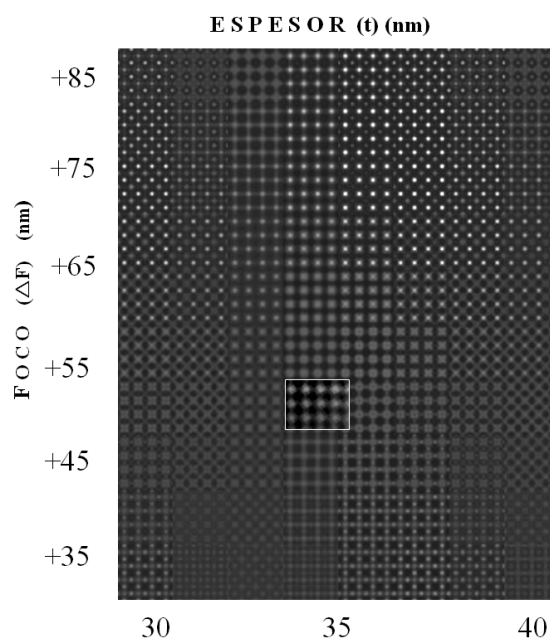


Fig 48 Serie de imágenes simuladas a diferentes pasos de foco (Δf) y espesor (t) a lo largo del eje de zona [001]. Cálculos basados en un Microscopio electrónico Tecnai F20 a 200KV.

A lo largo de los tratamientos térmicos con diferente relación molar Gd/Eu se identificó la fase cúbica Ia-3 en diferentes ejes de zona, por medio de la combinación de SAEDP-HRTEM, CBED-HRTEM y HRSTEM.

En la Fig 49 a y Fig 49b se muestran dos patrones de difracción de electrones en modo haz convergente (CBED), de los cuales se puede obtener mayor información tridimensional de la celda unidad a través de las zonas de Laue, e incluso definir la red de Bravais del material ^{2,8}.

En la imagen de la Fig 49a (izquierda) se muestra el patrón de difracción de haz convergente según el eje de zona [100] en el cual se han marcado los planos (011) y (020). Además se ha identificado la zona cero de Laue (ZOLZ), la primera zona de Laue (FOLZ) y la segunda zona de Laue (SOLZ). Mediante las observaciones realizadas entre zonas de Laue se ha determinado el desplazamiento entre las reflexiones de la zona ZOLZ respecto a la FOLZ típica de esta simetría. Los máximos de difracción guardan un arreglo concordante con la simetría de la fase Ia-3. El patrón de difracción de electrones de la Fig 49b se encuentra orientado según el eje de zona [110] mostrando la primera y segunda zona de Laue y los índices de Miller (211), (002) y (110) de la misma fase cúbica de simetría Ia-3.

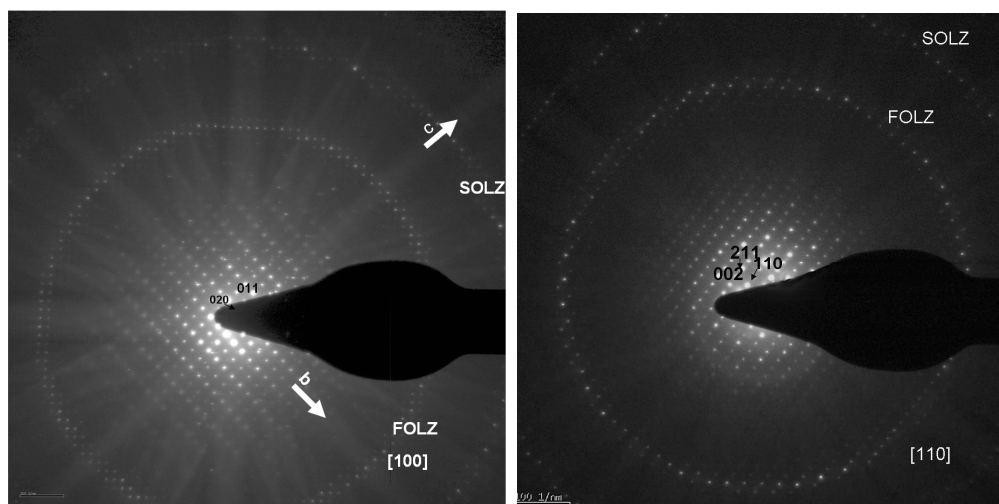


Fig 49 Patrones de difracción de electrones en haz convergente (CBED) de la muestra nn2 (composición molar Gd/Eu:0.08/0.02) tratada a 1100°C/12h según: a) el eje de zona [100] (imagen de la izquierda) y b) el eje de zona [110] (imagen de la derecha).

En el patrón de difracción de electrones de selección de área (SAEDP) de la Solución Sólida $\text{Gd}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{O}_3$ (nn2+1100°C/12h) de la Fig 50 se muestra el eje de zona $[111]$ con las reflexiones (440) y (044) de la fase cúbica de simetría $Ia\bar{3}$.

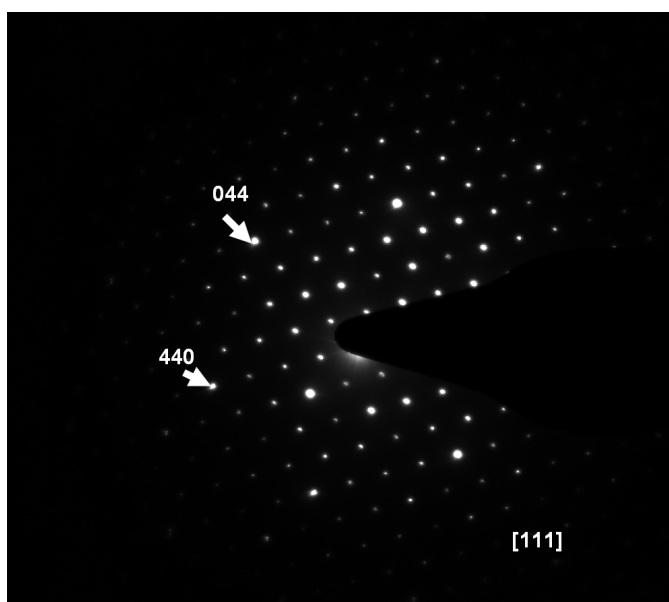


Fig 50 Patrón de difracción de electrones de selección de área (SAEDP) de la muestra nn2 (composición molar Gd/Eu:0.08/0.02) después del tratamiento térmico a 1100°C/12h indexado según el eje de zona $[111]$.

La información suministrada por la imagen de alta resolución TEM de la Fig 51 permite resolver los planos atómicos (002) de la fase cúbica de simetría $Ia\bar{3}$ orientados según el eje de zona $[100]$ y la orientación de los ejes a y c . En la figura en la esquina inferior derecha se ha incluido el patrón de difracción de electrones correspondiente.

Para solucionar los problemas relacionados con el espesor de la muestra, se ha observado mediante HAADF-HRSTEM el mismo eje de zona analizado, el cual se muestra en la Fig 52. En ella se observa el contraste proporcionado por el *scattering*, permitiendo identificar las áreas de alta intensidad, las cuales representan columnas atómicas, cuyas distancias coinciden con las distancias hkl de los planos de índices de Miller (040) de la fase cúbica de simetría $Ia\bar{3}$.

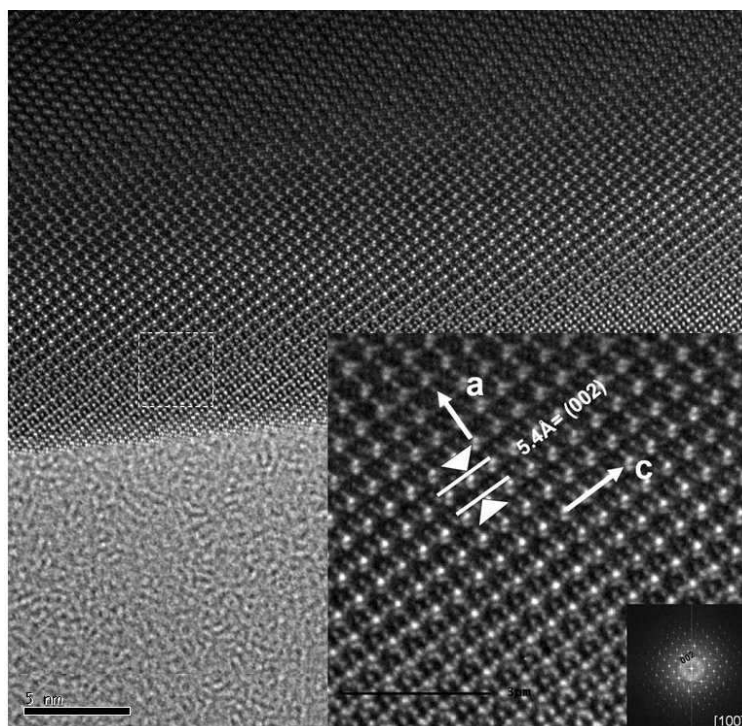


Fig 51 Imagen de HRTEM de la muestra nn2 (composición molar Gd/Eu 0.08/0.02) sometida a un tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{ h}$ indexado según el eje de zona $[100]$ de la fase cúbica de simetría $1a-3$. En la ampliación de la derecha se indican los planos (002) y (020), y su correspondiente *fft* de la esquina inferior izquierda.

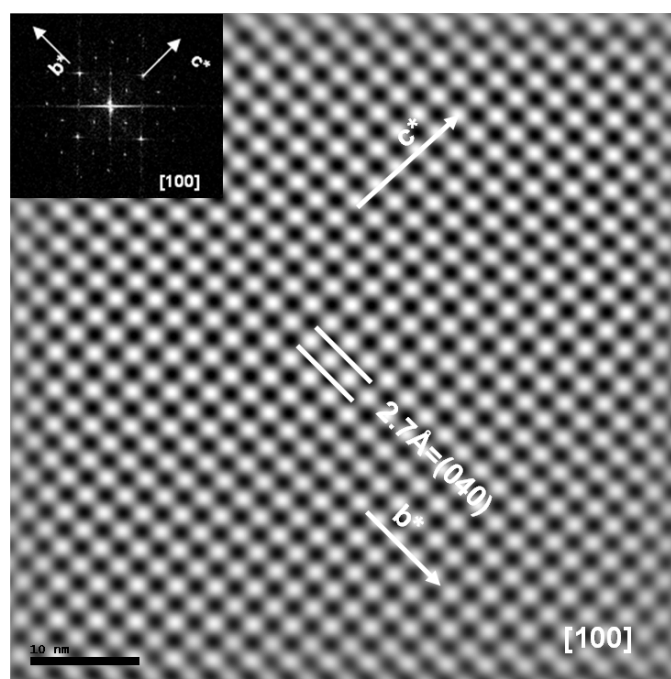


Fig 52 Imagen de HRSTEM de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 después de un tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{ h}$ indexado según el eje de zona $[100]$ de la fase cúbica $1a-3$. En la esquina superior izquierda se incluye la correspondiente *fft*.

En la Fig 53 se muestra una imagen HRTEM de la red atómica de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 después del tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ según la dirección $[110]$ en donde se resuelven los planos cristalográficos de índices (002) y (011) de la fase cúbica de simetría $1a\text{-}3$. En este caso particular, la imagen simulada indica un paso de foco (ΔF) de 56nm y un espesor de 31nm.

En la Fig 54 se muestra la imagen en HRSTEM de la muestra nn2+ $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ por HRTSTEM-HAADF. Se aprecia el orden en las columnas de átomos de un cristal sin imperfecciones identificandose los planos atómicos (002), (202) y (222) de la fase cúbica de simetría $1a\text{-}3$, con la transformada de Fourier correspondiente para el eje de zona $[110]$.

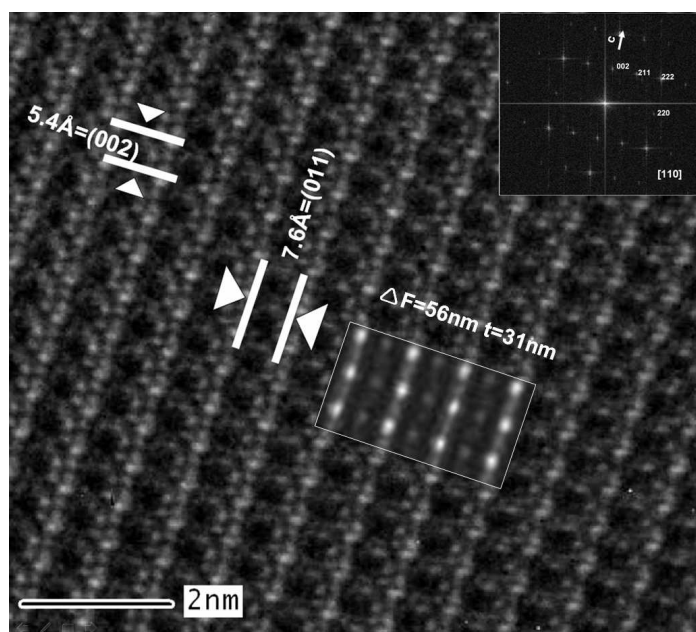


Fig 53 Imagen de HRTEM orientada según el eje de zona $[110]$ de la muestra nn2 con composición molar Gd/Eu 0.08/0.02 después del tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$. En la esquina superior derecha se incluye la *fft* correspondiente. En el recuadro se superpone la imagen calculada según el eje de zona. Las imágenes calculadas se han hecho con base en un microscopio Titan FEI a 300KV.

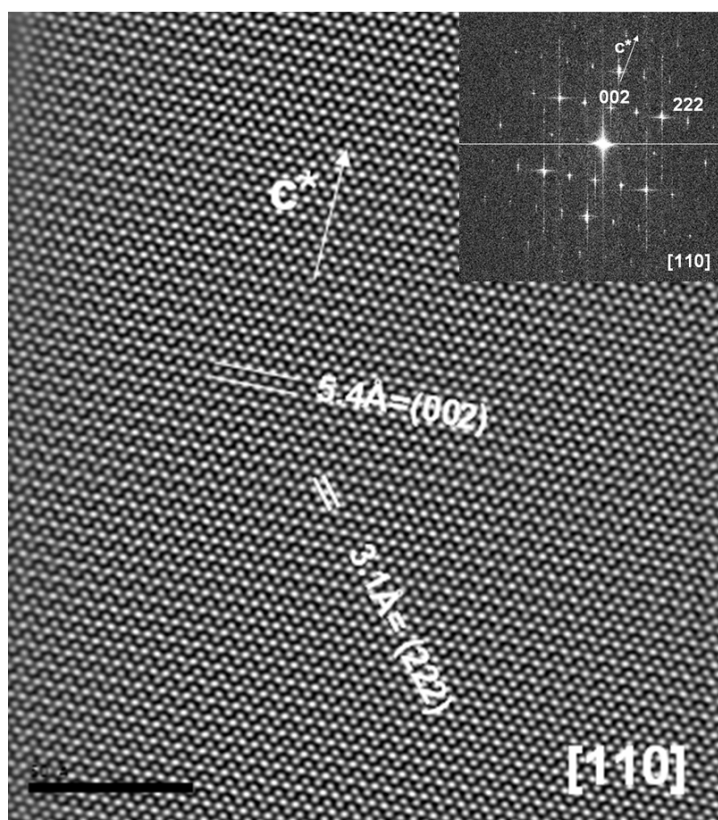


Fig 54 Imagen de HRSTEM de la muestra nn2 (composición molar Gd/Eu:0.08/0.02) después del tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$.

La existencia de una fase monoclinica identificada en los SAEDP (la cual no ha sido observada en los patrones de difracción de rayos X) se ha confirmado en muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos mediante técnicas de alta resolución y cálculo de imagen. Esta fase minoritaria ha sido identificada en la muestra nn3+ $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ (Fig 55) y en la muestra nn2+ $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ (Fig 56).

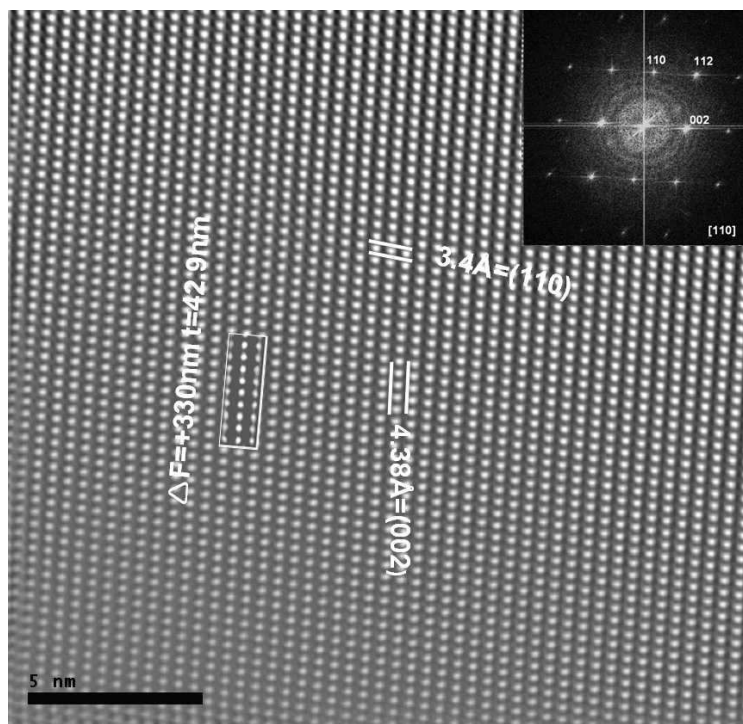


Fig 55 Imagen de alta resolución TEM de la fase monoclinica C2/m con su correspondiente *fft* indexada y superpuesta la imagen calculada para la muestra nn3 a 900°C/12h. Las imágenes calculadas se han hecho con base en un microscopio Tecnai G2 F20 a 200KV.

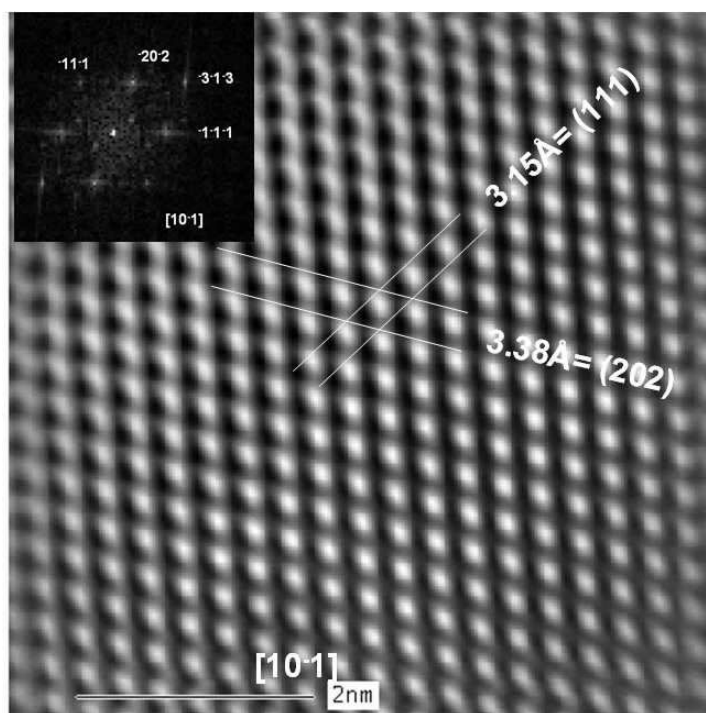


Fig 56 Imagen de alta resolución TEM de la fase monoclinica con estructura C 2/m con su correspondiente *fft* indexada según la dirección [10-1] de la muestra nn2 a 1100°C/12h.

En la Fig 55 se muestra una imagen HRTEM de la muestra nn3 tratada a 900°C/12h, donde se resuelven los planos atómicos (002) y (110). La imagen calculada se ha insertado, indicando un paso de foco (ΔF) de 330nm, un espesor (t) de 42.9nm y una transformada de fourier (fft) para la dirección [110].

En la Fig 56 se muestra una micrografía de HRTEM de la muestra nn2 a 1100°C/12h. En ella se resuelven los planos (111) y (202) de la fase C 2/m, también identificados en la transformada de fourier (fft) correspondiente según la orientación [10 $\bar{1}$] (esquina superior izquierda).

En todas las imágenes observadas se aprecia una buena concordancia entre las imágenes calculadas con las experimentales, obtenidas teniendo en cuenta las condiciones de los diferentes microscopios y la información cristalográfica, indicando un buen acuerdo con el modelo C 2/m. Igualmente los rangos de espesor obtenidos son acordes con los obtenidos tanto por SEM como por TEM.

Tabla XXI parámetros reticulares experimentales comparados con los valores de la ficha JCPDS: 43-1015 de la fase C 2/m en nn2 con tratamiento térmico a 900°C /12h.

	JCPDS 43-1015	Medida Experimental	Índices de Miller (hkl)
GRUPO ESPACIAL	12 (C 2/m)	12 (C 2/m)	
PARÁMETRO RETICULAR (Å)	a =14.06, b=3.55, c=8.56	a =13.6, b=3,56, c=8.6	
ÁNGULOS CRISTALOGRAFICOS	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 100.1^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 100.6^\circ$	
Distancias interplanares en Å	d (Å)	d (Å)	$h k l$
	8.62	8.6	001
	4.312	4.31	002
	3.158	3.15	111
	2.875	2.86	003
	2.755	2.739	-112
	2.431	2.43	403
	2.131	2.1	-313
	1.913	1.91	313

Considerando los resultados de HRTEM y SAEDP se han determinado los parámetros reticulares a=13,6Å, b=3,56Å c=8,6Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.6^\circ$ siendo muy similar a la ficha JCPDS= 43-1015 y cuyos resultados son resumidos en la Tabla XXI junto con las distancias interplanares en Å y los índices de Milller (hkl). Es evidente que hay un buen acuerdo entre las medidas obtenidas y los valores teóricos (JCPDS= 43-1015). Existe una ligera diferencia en el parámetro a obtenido (13.6Å)

respecto al de la ficha JCPDS (14.06\AA), sin embargo, la utilización de una técnica de alta resolución HRTEM ha permitido obtener un valor más exacto de los parámetros reticulares en comparación con la técnica utilizada en la ficha original.

III.1.2.3 Defectos asociados a las partículas nanoestructuradas

El mecanismo de unión entre las partículas *as prepared* envuelve pequeñas desorientaciones entre ellas, capaces de generar dislocaciones que pueden ser interpretadas utilizando las técnicas de microscopía de alta resolución.

La existencia de defectos locales es muy común en las muestras *as-prepared* y en las sometidas a tratamientos térmicos a baja temperatura que se reflejan en la formación de franjas de *Moiré* debido a la existencia de dislocaciones tal y como se observa en las imágenes de TEM.

En la Fig 57, se muestra una imagen TEM en campo claro de la muestra con composición molar Gd/Eu: 0.09/0.01 después de un tratamiento a $800^\circ\text{C}/12\text{h}$. En ella se observa una imagen de campo claro a medios aumentos, donde se identifican dislocaciones dispersas en toda la partícula. Se ha marcado con un círculo la región donde se han identificado los defectos en alta resolución.

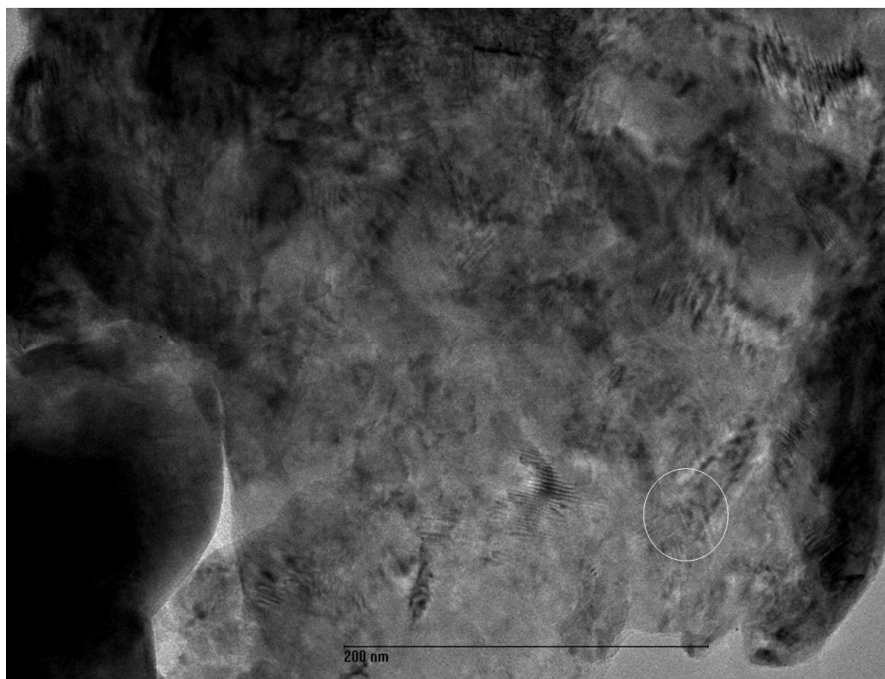


Fig 57 Imagen TEM en campo claro de la muestra con composición molar 0.09/0.01 después de un tratamiento a 800°C/12h mostrando dislocaciones.

En la, Fig 58 se ha ampliado la zona del círculo de la Fig 57. Se trata de una imagen de red en la cual se observan pequeñas desorientaciones de los planos atómicos, ondulaciones y localmente franjas de moiré que afectan a la fase cúbica de simetría $1a-3$ y que pueden ser los bordes o límites de los tamaños de dominio cristalino o de las partículas primarias.

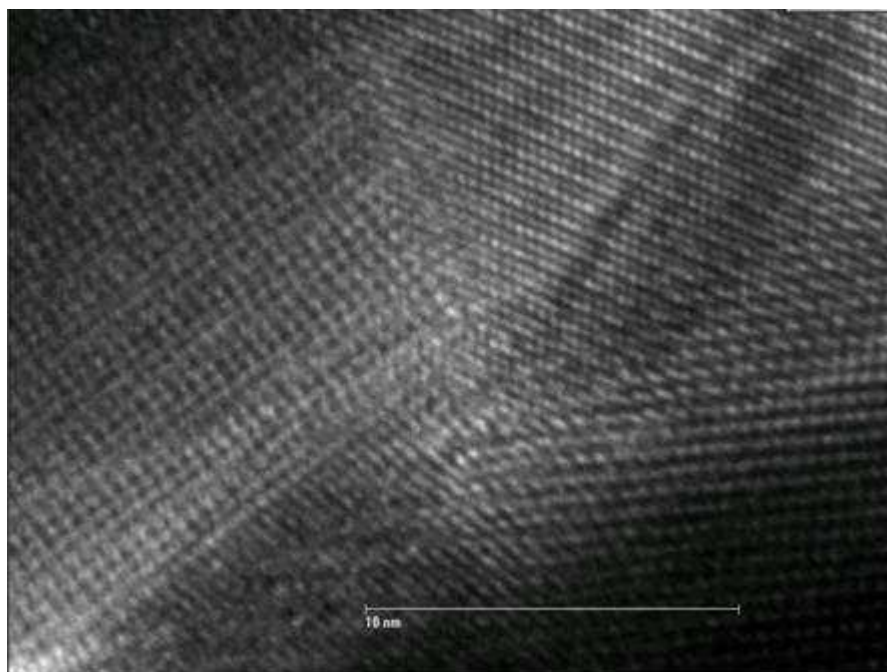


Fig 58 Imagen HRTEM de la muestra con composición molar 0.09/0.01 después de un tratamiento a 800°C/12h, de la zona demarcada con un círculo en la Fig 57 mostrando franjas de Moiré asociadas a dislocaciones

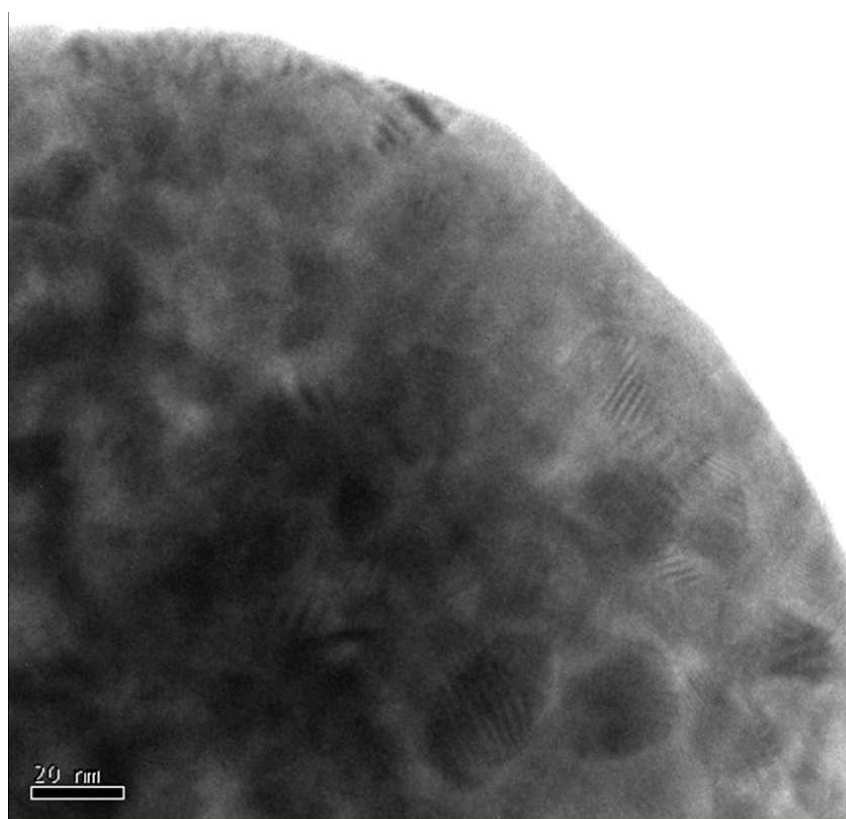


Fig 59 Dominios cristalinos en una imagen de TEM en campo claro a bajos aumentos de la muestra con composición molar Gd/Eu 0.05/0.05 "as-prepared".

La Fig 59 corresponde a una imagen de TEM en campo claro tomada a bajos aumentos. El contraste de tonos y la periodicidad de muchos de sus planos permiten diferenciar varios dominios cristalinos en una muestra de composición Gd/Eu:0.05/0.05 (nn5) "*as prepared*". Una ampliación de un area de la micrografía correspondiente a imagen de red se observa en la micrografía de la Fig 60 Se trata de una imagen en campo claro de la zona de una franja de moiré. En ella se aprecian los cambios pequeños en el espaciado local y pequeñas desorientaciones y ondulaciones que afectan a la fase cúbica con simetría Fm-3m, corroborando la presencia de campos de esfuerzos en la red cristalina⁴. Las diferentes derivadas de las transformadas de fourier (no mostradas aquí) han permitido determinar que hay una componente rotacional por superposición de dos redes produciendo franjas de interferencia, tal y como se observa en el patrón de moiré de dimensiones 15,9nm x 8,7nm. El espaciamiento entre las franjas (λ) en este caso es de 13,8Å con algunas desorientaciones que afectan localmente a la fase cúbica con simetría Fm-3m. Estas franjas han sido repetitivas a lo largo de las partículas tanto en las muestras "*as-prepared*" como en los defectos en las muestras sometidas a tratamientos térmicos a bajas temperaturas (800°C, 900°C y 1000°C/12h). Este espaciamiento coincide con el eje b de la fase monoclinica de simetría C 2/m ($b=13.8\text{\AA}$) insinuando que dicho distancia λ pueda estar actuando como un núcleo que contribuya al crecimiento de la fase metaestable monoclinica, similar a lo observado en otros materiales nanoestructurados^{9,10}. En este caso las ampliaciones del cristal imperfecto sugieren pequeñas diferencias en los parámetros reticulares de las fases cristalinas⁷.

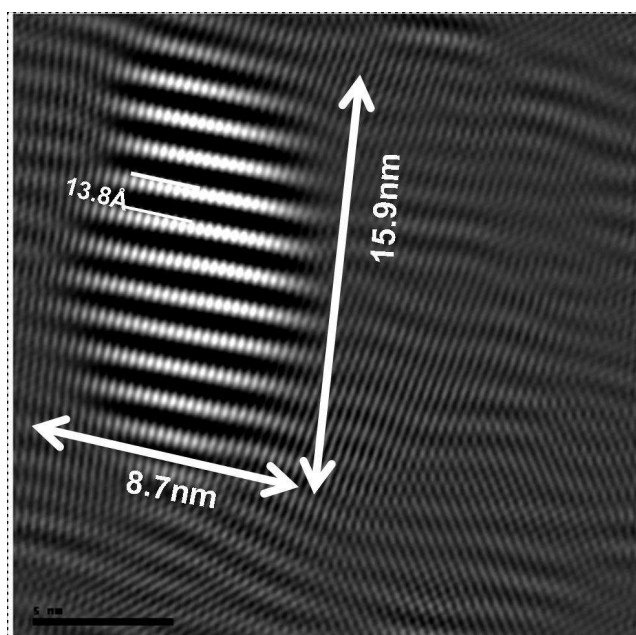


Fig 60 imagen de alta resolución de la muestra de composición molar Gd/Eu 0.05/0.05 "as-prepared" afectada localmente por franjas de moiré, en una zona donde la fase cristalina cúbica presente presenta simetría Fm-3m

En la imagen de la Fig 61 se muestra el efecto de los tratamientos térmicos sobre la geometría de las partículas primarias en una nanopartícula con composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 después de un tratamiento térmico a 900°C/12h. En este caso, se identifican una serie de defectos en las partículas primarias entre los cuales se observan maclas y locales desplazamientos entre las intercaras. Al contrario del aspecto de las partículas primarias de las muestras "as-prepared", los límites entre ellas presentan un aspecto poligonal. De acuerdo con las observaciones de HRTEM y difracción de electrones, la coexistencia de la fase cúbica de simetría Ia-3 y de la fase monoclinica de simetría C 2/m es común independientemente del contenido de Eu, en muestras sometidas a un tratamiento térmico de 900°C/12h.

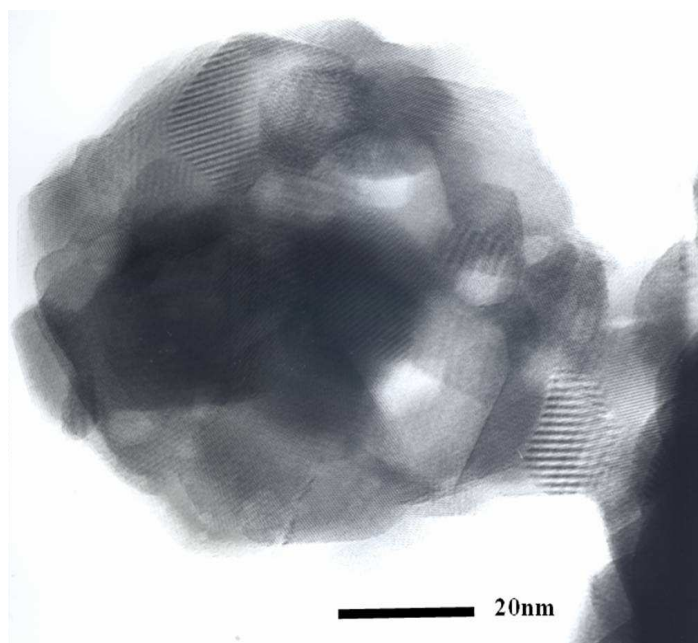


Fig 61 imagen de alta resolución de una partícula de composición Gd/Eu 0.08/0.02 después de un tratamiento térmico a 900°C/12h mostrando partículas primarias.

A medida que se incrementa la temperatura de los tratamientos térmicos hay una notable disminución de los defectos y un mejor ordenamiento cristalino.

En las imágenes de la Fig 62a y Fig 62b se observa una imagen HRTEM de una partícula de composición molar 0.09/0.01 sometida a tratamiento térmico a 900°C/12h con una notable disminución en el contenido de defectos.

La imagen de la Fig 62a corresponde a una nanopartícula con un tamaño aproximado de 400nm, donde pueden identificarse columnas atómicas bien orientadas y libre de imperfecciones de la fase cristalina cúbica de simetría Ia-3. El recuadro marcado ha sido ampliado en la imagen Fig 62b resolviéndose los planos atómicos (020) y (211), y la dirección del eje b. La transformada de fourier (FFT) incluida dentro de la imagen corresponde al eje de zona [102] de la fase cúbica de simetría Ia-3.

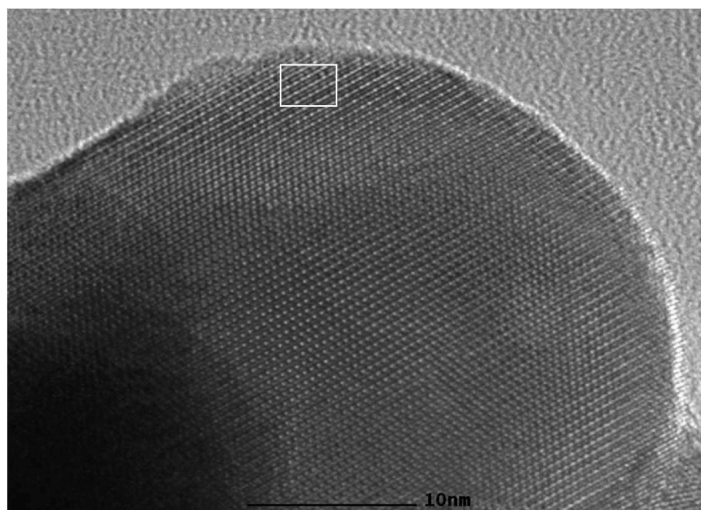


Fig 62a

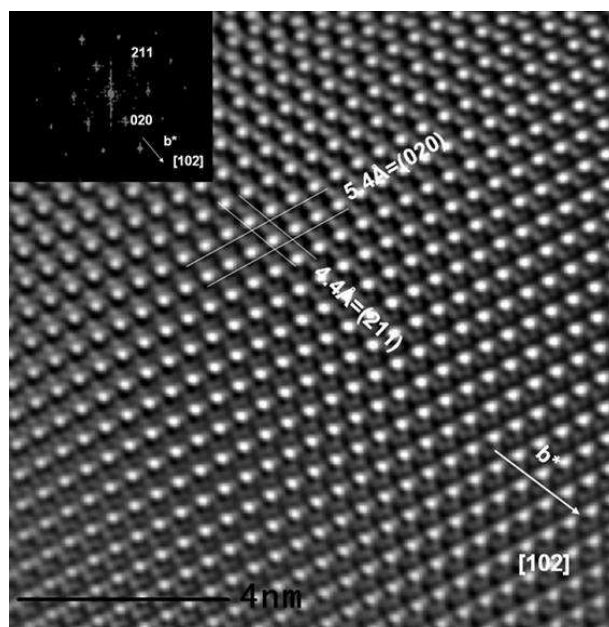


Fig 62b

Fig 62a Imagen de HRTEM en campo claro de una nanopartícula de composición molar 0.09/0.01 después de un tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/12\text{ h}$. Fig 62b Ampliación del recuadro de la Fig 62a indicando los planos atómicos sobre el eje de zona $[102]$ de la fase Ia-3 y su correspondiente fft en una muestra con composición molar Gd/Eu: 0.09/0.01 después de un tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$.

A la vista de los resultados, el análisis estructural revela la existencia de dos fases cúbicas en las muestras “as-prepared” identificadas como la fase Ia-3 y la fase Fm-3m. Como resultado de los tratamientos térmicos, la fase cúbica Fm-3m desaparece después del tratamiento a $800^\circ\text{C}/12\text{h}$ dejando solamente la fase cúbica de Ia-3 la cual coexiste a partir de los 900°C con la fase monoclinica C

2/m, esta última solo identificada mediante difracción de electrones y técnicas de microscopía electrónica de alta resolución. La existencia de defectos parece favorecer la nucleación de la fase monoclinica dentro de la fase cúbica provocando localmente tensiones y diferencias en el parámetro reticular.

III.1.3 Análisis Composicional

Tal y como se mencionó en la Parte Experimental (apartado II.2.4 página 68) el análisis composicional está basado en la interpretación de los resultados obtenidos mediante tres técnicas diferentes. SEM-EDS, EFTEM (ESI-EELS), STEM-EDS y STEM-EELS. Cada uno de los métodos permite obtener información acerca de la composición atómica del material como se muestra a continuación.

III.1.3.1 SEM- Energía dispersiva de Rayos X

Para la determinación de la composición química de los subsistemas Gd/Eu se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos mediante el detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) en el microscopio electrónico de barrido, basados en las medidas realizadas sobre una matriz de puntos mediante el programa *EDAX- auto* tal y como se mencionó en la Parte Experimental (apartado II.2.4.1, página 68). En la Fig 63 se han representado los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo por EDS obtenidas mediante SEM. Se han incluido los valores teóricos y los valores medios de composición experimentales. Los datos experimentales reflejan que las muestras sintetizadas presentando una composición muy similar al valor teórico o nominal. El subsistema que más se acerca al valor teórico es el correspondiente a las muestras nn1, mientras que en las demás composiciones preparadas la desviación estándar se encuentra dentro de los rangos teóricos calculados inicialmente.

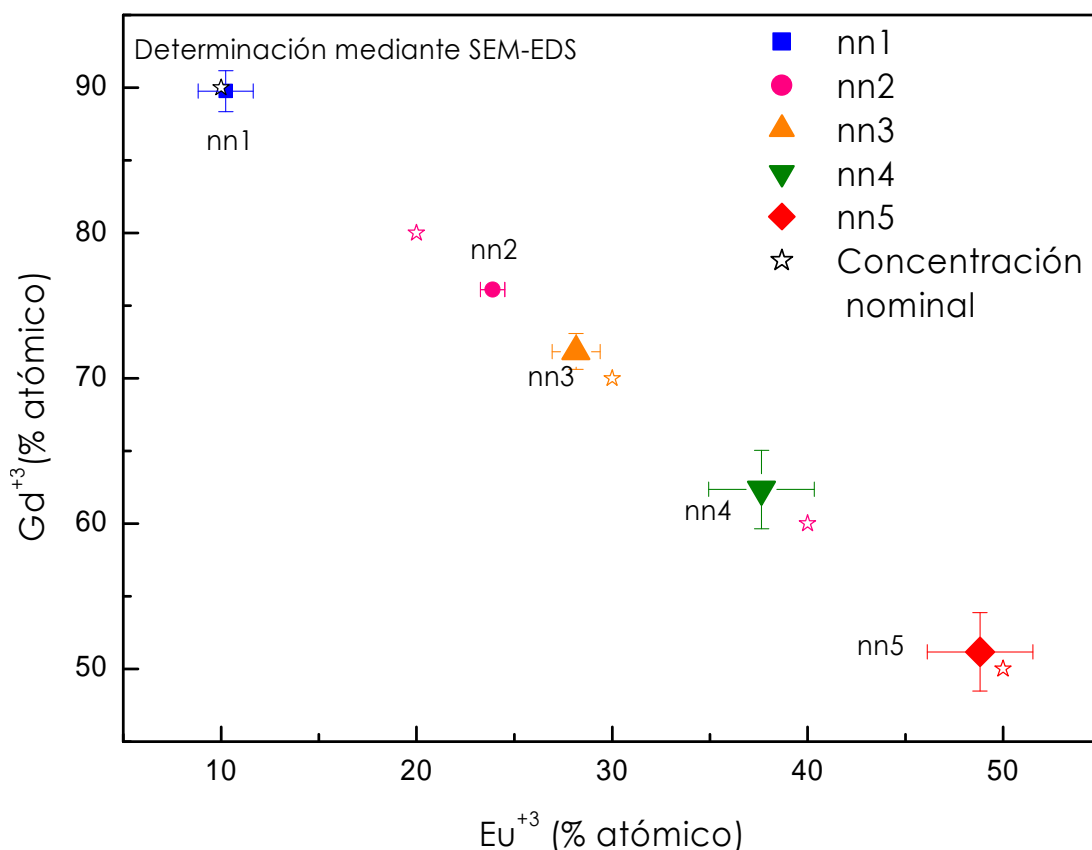


Fig 63 Resultados de los análisis semicuantitativos de energía dispersiva de rayos X (EDS) mediante SEM para los subsistemas nn1, nn2, nn3, nn4 y nn5. La abcisa indica el porcentaje atómico de Eu^{+3} y la ordenada el porcentaje atómico de Gd^{+3}

III.1.3.2 STEM- Energía dispersiva de rayos X (EDS)

Con la utilización de la técnica STEM-EDS se busca determinar la homogeneidad de las partículas tanto internamente como la posible variabilidad entre ellas, utilizando magnificaciones mayores que las que puede suministrar la técnica de SEM-EDS.

En la Fig 64a se muestra una imagen STEM de una nanopartícula representativa de la muestra con composición molar $\text{Gd}/\text{Eu}:0.07/0.03$ después de un tratamiento a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ y los correspondientes espectros EDS (Fig 64b) y (Fig 64c) obtenidos de la zona central de dos nanopartículas de diámetro cercano a los 350nm. Como se muestra en los espectros EDS, se conserva la proporción Gd/Eu indicando la homogeneidad composicional en las dos nanopartículas evaluadas.

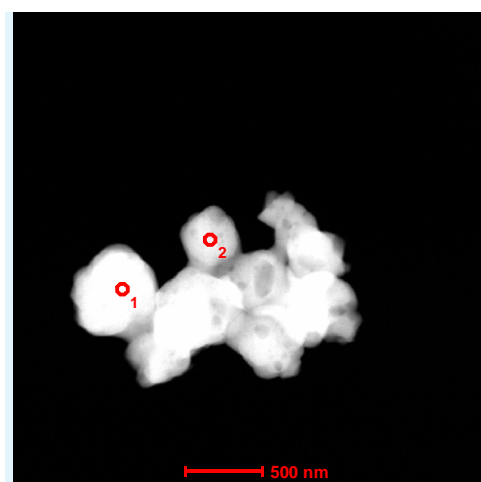


Fig 64a

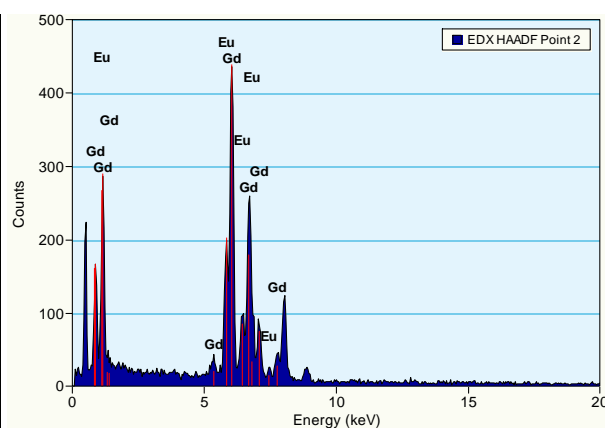


Fig 64b

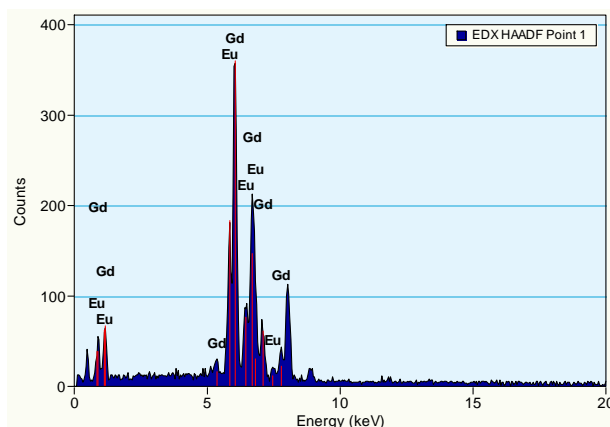


Fig 64c

Fig 64 Imagen STEM de dos nanopartículas de composición molar $\text{Gd}/\text{Eu}:0.07/0.03$ después del tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ y dos análisis puntuales mediante STEM-EDS.

De la misma manera, la imagen de la Fig 65a corresponde a una partícula mediante HAADF-STEM de una nanopartícula representativa de la muestra con composición molar $\text{Gd}/\text{Eu}:0.07/0.03$ después de un tratamiento a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$. Se han realizado diferentes análisis a lo largo de la partícula (Fig 65b y Fig 65c), los cuales revelan que dentro de la misma partícula existe una homogeneidad en su composición química conservando la relación Gd/Eu proporcional a la composición molar nominal.

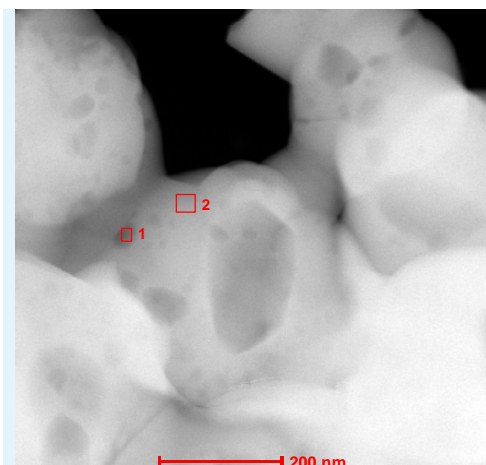


Fig 65a

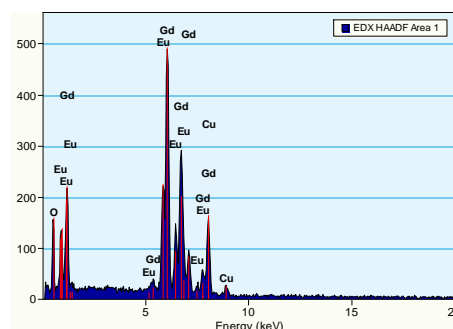


Fig 65b

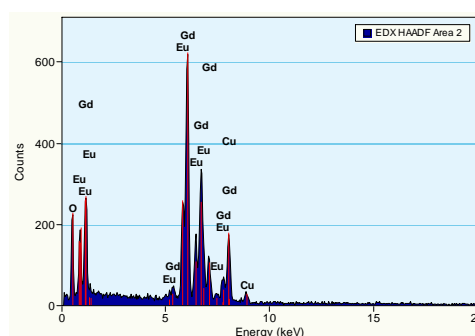


Fig 65c

Fig 65 imagen STEM con dos análisis puntuales realizados sobre la misma nanopartícula nn3+ $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ mediante STEM-EDS

III.1.3.3 Caracterización mediante EFTEM

En el estudio de la distribución química de los elementos Gd y Eu dentro de las partículas se ha utilizado la técnica de EFTEM la cual fue descrita en el capítulo de la Parte experimental (apartado II.2.4.2, página 69). Se ha combinado la técnica ESI (*electron spectroscopy imaging*) y la técnica de pérdida de energía de electrones (EELS) en paralelo (PEELS) para las observaciones a bajos aumentos de las partículas.

Las imágenes de la Fig 66 corresponden a una nanopartícula de nn1 tratada a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ caracterizada mediante microscopía electrónica de transmisión con filtros de energía.

La Fig 66a muestra la nanopartícula no filtrada de composición molar Gd/Eu 0.09/0.01 después de un tratamiento a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$. La Fig 66b corresponde a la obtenida seleccionando el pico de pérdida cero (*Zero Loss Peak – ZLP*), con la cual se observa una imagen de mayor contraste y resolución respecto a la imagen no filtrada (Fig 66a) y, que permite identificar nanopartículas de menor

tamaño. La imagen de la Fig 66c corresponde a la formada con una energía de filtrado a 1196eV la cual coincide con el borde M5 del Gd, identificado en el espectro EELS de la Fig 67; en la imagen de la Fig 66d se ha puesto un falso color azul a la distribución del Gd. La imagen de la Fig 66e fue obtenida con un filtro a 1160eV, coincidiendo con la pérdida de energía del Eu y su correspondiente imagen en falso color rojo se observa en el mapa de la imagen de la Fig 66f. En las imágenes de las Fig 66g y Fig 66h se han superpuesto los mapas de distribución del Gd y del Eu sobre la imagen obteniéndose la distribución de ambos elementos.

De estas observaciones se deduce que ambos elementos están homogéneamente distribuidos a lo largo de la partícula. Los cambios en las intensidades están indicando cambios en la densidad de las partículas^{11,16}. Esto es más evidente en la ampliación de la Fig 66g, es decir, en la Fig 66h donde las zonas oscuras podrían indicar ausencia del elemento analizado como consecuencia de la porosidad interna que se ha observado mediante HRSTEM y nanotomografía.

El espectro EELS (PEELS) sobre una partícula representativa de composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 se observa en la Fig 67 tanto para la región de pérdida de energía del oxígeno (Fig 67a) como para la región de pérdida del Gd y del Eu (Fig 67b). La presencia de oxígeno lo marca el borde K a ~532eV el cual permanece invariable en todas las muestras indicando que no hay variaciones locales en el contenido de oxígeno. El espectro EELS en la región ELNES de la zona de Gd y Eu es similar al de las tierras raras, caracterizado por bordes de señal intensa en M4 y M5¹². En las regiones de intensidad ~1185eV y ~1217eV hay dos picos muy intensos correspondientes a la región de Gd en la capa M5 y M4 respectivamente y un segundo pico con menor intensidad en la región del Eu en M5 (~1131eV) y M4 (~1163eV) confirmando la presencia de ambos elementos los cuales han sido mapeados y se representan en las imágenes ESI de la Fig 66.

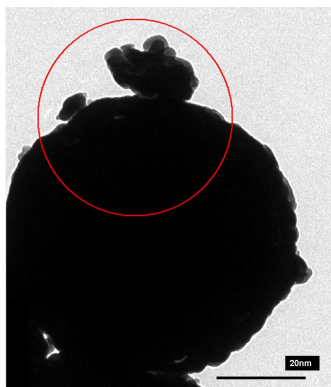


Fig 66a

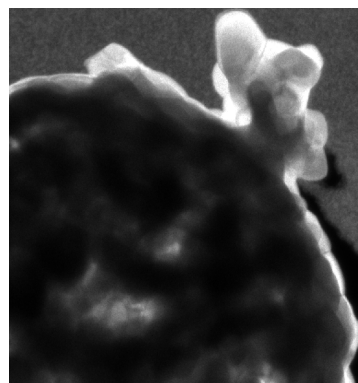


Fig 66b

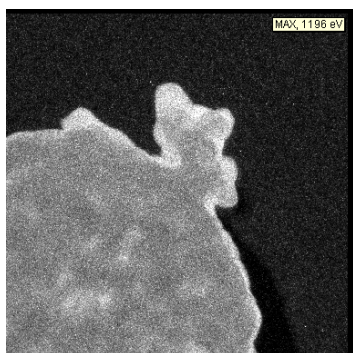


Fig 66c

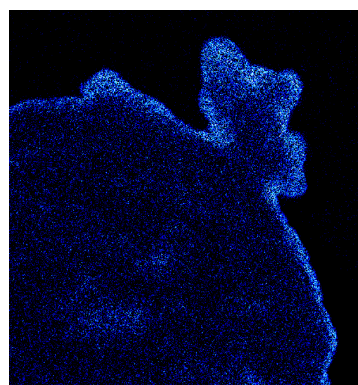


Fig 66d

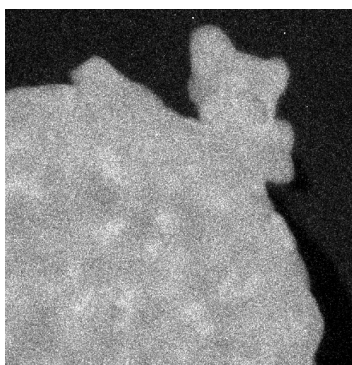


Fig 66e

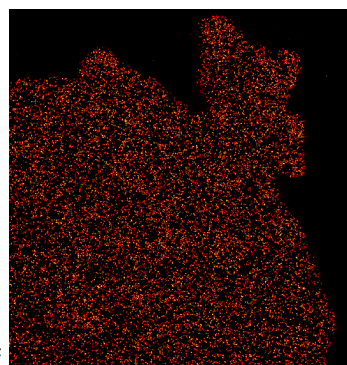


Fig 66f

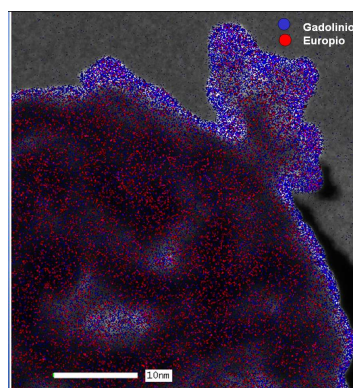


Fig 66g

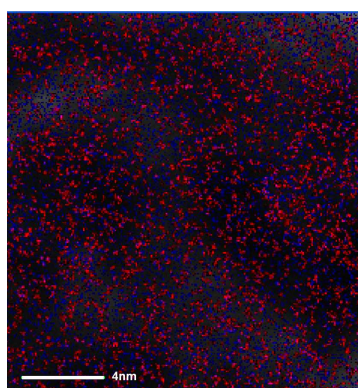


Fig 66h

Fig 66 Imágenes ESI-EFTEM de una nanopartícula de nn1 (900°C/12h). a) imagen no filtrada, ZLP (e.V.), b) Distribución de Gd a 1196 e.V., c), Distribución del Gd a 1196 e. V, d)Imagen en falso color del Gd a 1196 e.v. e)Distribución de Eu a 1160e.V. . f) imagen en falso color del Eu a 1160 e.V (rojo), g) superposición del mapa de distribución del Gd(azul) con el de Eu(rojo), h) ampliación del mapa de distribución de Gd y Eu.

En la Fig 68 se han representado dos espectros EELS (PEELS) del ELNES con el fin de comparar las posiciones M_4 y M_5 e identificar posibles desplazamientos que indiquen variaciones en el estado de oxidación tanto del Gd como del Eu.

La comparación entre las intensidades M_4/M_5 de los espectros realizados a la muestra con composición molar Gd/Eu 0.09/0.01 después de un tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ (representado en azul) y la muestra con composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 después del tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ (representado en rojo) revelan una proporción M_4/M_5 de 0.83 para el Gd y M_4/M_5 de 0.9 para el Eu cuyos valores se encuentran en el rango para un estado de oxidación +3 tanto del Gd como del Eu^{12,13}.

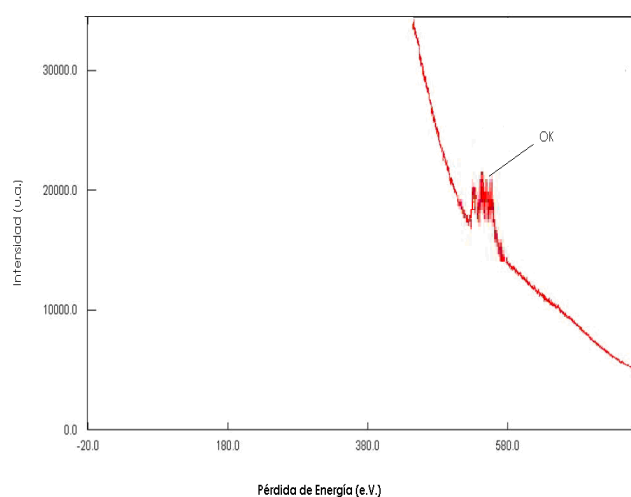


Fig 67(a) Región ELNES del Oxígeno

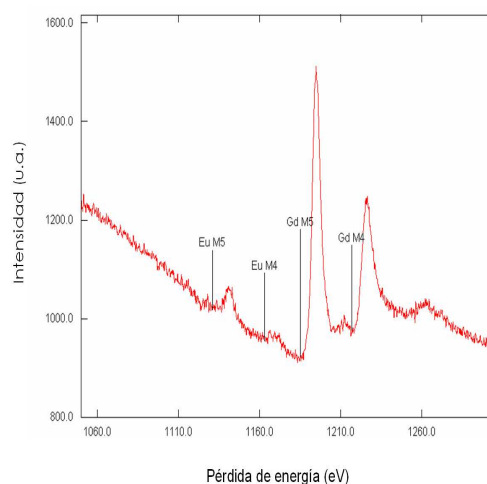


Fig 67(b) Región ELNES del Gd y Eu

Fig 67 Espectro EELS (PEELS) del borde K del Oxígeno (izquierda) y ELNES de los bordes M_4 y M_5 del Gd de la muestra con composición molar Gd/Eu 0.09:0.01 después de un tratamiento a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$.

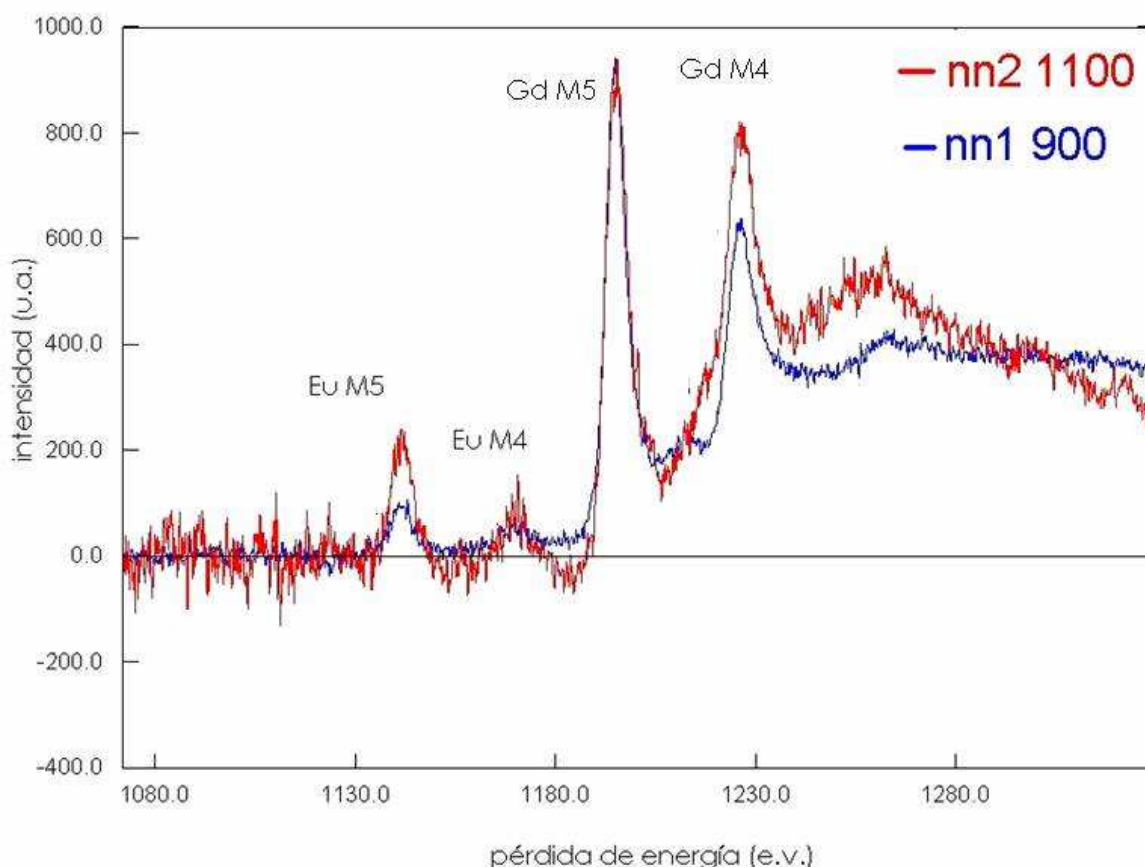


Fig 68 Espectro PEELS de la zona ELNES de las muestras nn1 a 900°C/12h (azul) y nn2 1100°C/12h (rojo) mostrando los bordes M5 y M4 del Eu y los bordes M5 y M4 del Gd.

III.1.3.4 Caracterización mediante STEM- EELS

La técnica de EFTEM se encuentra limitada a observaciones a bajas magnificaciones, debido a que a mayores aumentos, hay una disminución en el nivel de la señal, y en consecuencia se alarga el tiempo de adquisición, deteriorando la calidad de las imágenes ^{14,15}. La combinación de la técnica de campo oscuro anular (HAADF) – EELS da una mejor resolución espacial y además ofrece un contraste químico basado en la diferencia en el número atómico^{4,16,17}.

La Fig 69a muestra una imagen HAADF-STEM de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 tratada a 900°C/12h. La línea roja (0-100nm) indica la dirección de la secuencia de adquisición del espectro EELS. La nanopartícula muestra zonas oscuras indicadoras de su porosidad. La zona demarcada con una cruz corresponde al espectro EELS (Fig 69b). En ella se identifican dos prominentes picos denominados líneas blancas que resultan de la transición de los electrones 3d a estados vacíos 4f (M_5 : $3d_{5/2} \rightarrow 4f_{7/2}$, M_4 : $3d_{3/2} \rightarrow 4f_{5/2}$)¹⁸ tal y como se ha explicado, correspondientes a la estructura ELNES

del material. Las señales en los rangos de $\sim 1129\text{-}1140\text{eV}$ equivalen al borde M_5 del Eu y $\sim 1158\text{-}1169\text{eV}$ del borde M_4 del Eu, y los rangos de $\sim 1182\text{-}1198\text{eV}$ al borde M_5 y $\sim 1215\text{-}1230\text{eV}$ del borde M_4 del Gd.

Mediante la identificación de ELNES es posible obtener información acerca de la coordinación local de los átomos^{12,19}. A partir de espectros de referencia^{20,21} se ha calculado la relación M_4/M_5 con el fin de establecer el estado de oxidación.

Tanto en los espectros EELS obtenidos mediante EFTEM como en los registrados mediante STEM-EELS, la relación M_4/M_5 fluctúa entre 0.83 y 0.9 estando estos valores en el rango obtenido para tierras raras con estado de oxidación⁺³^{13,18,22}.

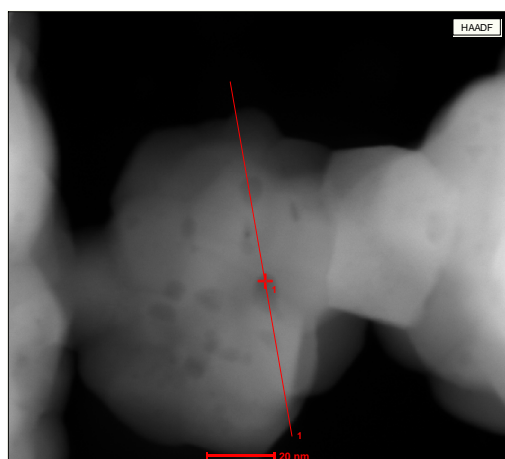


Fig 69a

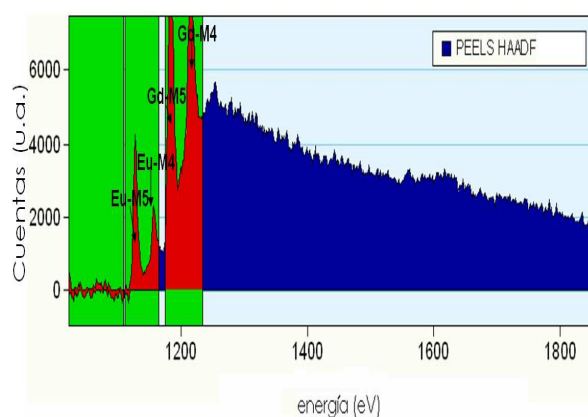


Fig 69b

Fig 69 a Imagen HAADF-STEM de la muestra con composición molar Gd/Eu: 0.08/0.02 después de un tratamiento a $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ (a) y espectro EELS- ELNES en línea de la zona demarcada en la imagen (línea roja) en el punto 1(b).

De esta manera, se ha podido comprobar mediante diferentes técnicas la homogeneidad en la composición en las partículas obtenidas, tanto intra-particular como inter-particular determinando igualmente un estado de oxidación $+3$ tanto para el Gd como para el Eu.

III.1.4 Propiedades Luminiscentes

Tal y como se ha descrito en el Capítulo de Introducción (página 31), la importancia de la obtención de nanopartículas de óxidos de Gd dopados con elementos de tierras raras, radica en las propiedades luminiscentes y acción láser²³ que presentan. En esta Tesis Doctoral se presentan los resultados del estudio de las propiedades de radioluminiscencia, termoluminiscencia y fotoluminiscencia. Los estudios de termoluminiscencia y radioluminiscencia se han realizado para dos muestras de nanopartículas preparadas con diferente relación molar, la muestra nn1 ($\text{Gd}/\text{Eu}=0.09/0.01$) y la muestra nn2 ($\text{Gd}/\text{Eu}=0.08/0.02$). Se ha evaluado la influencia de la relación molar del Eu en las muestras "as-prepared", y la influencia de los tratamientos térmicos²⁴ al que son sometidas las muestras "as-prepared". Los resultados que se han obtenido se han comparado con los resultados obtenidos para el mismo sistema anfitrión, pero con distinto porcentaje de elemento dopante (relación molar $\text{Gd}:\text{Eu}=0.95:0.05$) preparados por el mismo método de síntesis^{25, 26, 27}.

Los estudios de radioluminiscencia se han realizado a las muestras sometidas al mismo tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ con diferente proporción de Eu. Se ha evaluado la influencia de la relación molar del Eu en las muestras nn3 ($\text{Gd}/\text{Eu}=0.07/0.03$), nn4 ($\text{Gd}/\text{Eu}=0.06/0.04$) y nn5 ($\text{Gd}/\text{Eu}=0.05/0.05$). Se han determinado el tiempo de vida de la luminiscencia e interpretado su relación con el contenido de ion dopante.

III.1.4.1 Radioluminiscencia

Se han realizado medidas de radioluminiscencia (RL) con el fin de analizar el comportamiento de los óxidos de Gd dopados con Eu en diferente proporción molar ($\text{Gd}/\text{Eu}=0.09/0.01$ y $\text{Gd}/\text{Eu}=0.08/0.02$) ante una fuente de emisión de rayos X.

La Fig 70 muestra el espectro de radioluminiscencia para la muestra nn2 "as-prepared" y muestra nn2 tratada a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ en el intervalo de longitudes de onda entre 480 y 800nm. Se puede observar que el espectro de emisión para ambas muestras es similar, tanto en las longitudes en las que aparecen los máximos de las bandas de emisión como en las intensidades de dichas bandas. Dichos máximos de emisión se han podido relacionar con transiciones electrónicas²⁸ correspondientes al elemento dopante el Eu^{3+} que puede ocupar

dos posiciones reticulares de simetría diferente en la matriz de Gd_2O_3 . En la Fig 70 se observan tres bandas de emisión más intensas centradas a las longitudes de onda de 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 625 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) y 697nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) que se corresponden con las transiciones electrónicas del Eu en la matriz de gadolinio con estructura cristalina cúbica con simetría Ia-3 . En la muestra nn2 as-prepared se observa una banda de emisión adicional a 624 nm respecto a la muestra que ha sido tratada térmicamente. Dicha banda se ha atribuido a la transición electrónica del Eu en la matriz de gadolinio con estructura cúbica de simetría Fm-3m . La ausencia de dicha banda en la muestra nn2 tratada térmicamente es justificada por la desaparición de la fase metaestable Fm-3m por el tratamiento térmico. Otros autores justifican la aparición de la banda de emisión a 624nm debida a las transiciones del Eu en la matriz de Gd_2O_3 con fase monoclinica^{29,30}. Según las técnicas de caracterización que se han empleado en esta Tesis Doctoral no se ha identificado en la muestra nn2 "as-prepared" la presencia de la fase monoclinica, por lo que únicamente se ha correlacionado con las transiciones de la fase cúbica metaestable Fm-3m .

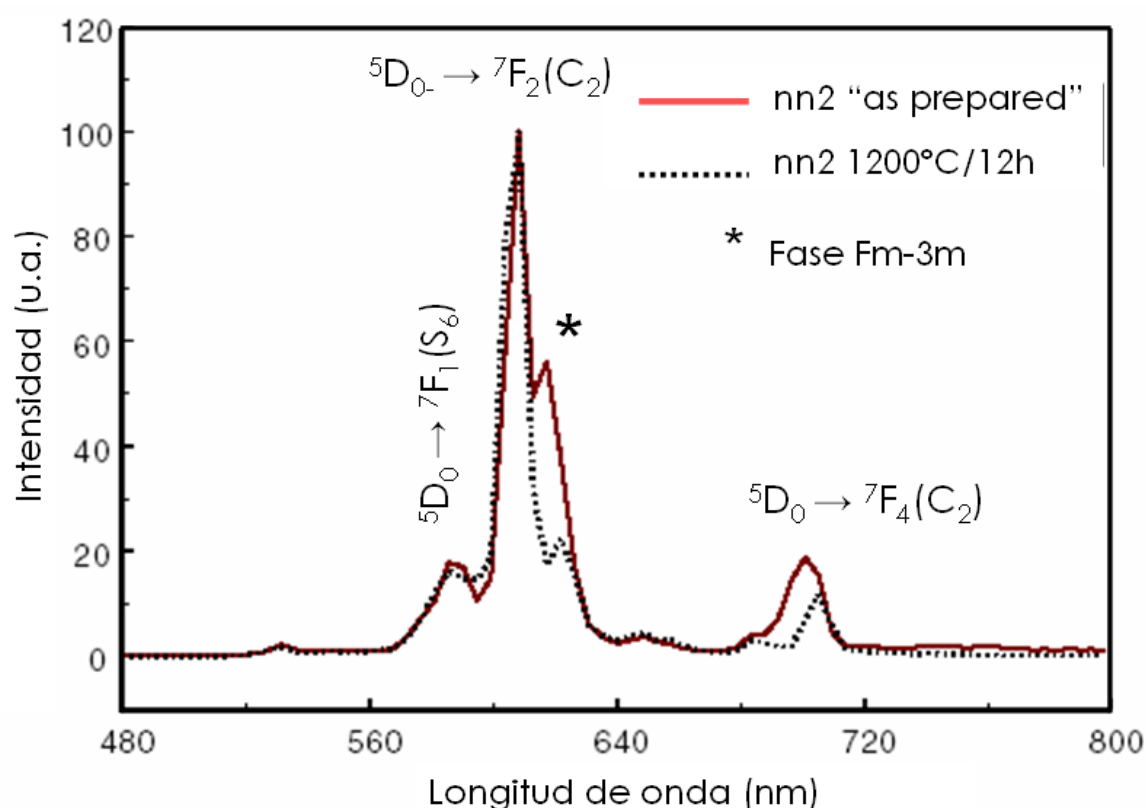


Fig 70 Espectro de radioluminiscencia (RL) de la muestra con composición molar Gd/Eu:0.08/0.02 "as-prepared" comparado con el tratamiento térmico a 1200°C/12h

III.1.4.2 Termoluminiscencia

Con el fin de analizar el comportamiento luminiscente de las muestras dopadas con diferente contenido de Eu^{+3} ante una fuente de calor, se han realizado medidas de termoluminiscencia (TL).

Los análisis de TL se realizaron con tres diferentes propósitos. En primer lugar evaluar la TL a temperatura ambiente sobre dos muestras previamente irradiadas con rayos X, con el mismo contenido de dopante. Se ha escogido la muestra nn2 "*as prepared*" ($\text{Gd}/\text{Eu}:0.08/0.02$) y la muestra nn2 después de un tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$. En segundo lugar se han realizado análisis de TL a baja temperatura entre 25 y 320K con el fin de comparar el efecto del tratamiento térmico a mayor temperatura sobre la señal de TL. Para ello se ha escogido una muestra de nn2 "*as prepared*" y una muestra de nn2 después de un tratamiento térmico a 1200°C . Y en tercer lugar, se pretende comparar dos muestras con diferente contenido de ion dopante (nn1 y nn2) a las cuales se les ha realizado el mismo tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$.

III.1.4.2.1 Espectros de termoluminiscencia por encima de la temperatura ambiente

Se aplicó una velocidad de calentamiento de 0.5 K/seg a las muestras previamente irradiadas con rayos X. Se realizaron medidas en las muestras nn2 (relación molar $\text{Gd}/\text{Eu}=0.08/0.02$), para comparar el comportamiento de la muestra "*as prepared*" con la muestra después de un tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$.

En la Fig 71a se muestra el espectro de termoluminiscencia (TL) después de una irradiación con rayos X de la muestra nn2 "*as-prepared*" a temperatura ambiente, y en la Fig 71b, el resultado sobre la muestra nn2 con tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$. La señal inicial es casi inapreciable, ya que únicamente aparece una banda de emisión a temperaturas próximas a los 310K, y con longitudes de onda próximas a 700nm. Sin embargo, en la muestra nn2 después del tratamiento térmico ($1200^\circ\text{C}/12\text{h}$), el espectro de la Fig 71b presenta una intensa banda de emisión de termoluminiscencia con una fuerte señal en la banda de emisión del rojo a bajas temperaturas. Dicha banda de emisión comienza a desaparecer según aumenta la temperatura (Temperaturas superiores a 160K). A temperaturas más elevadas aparece la misma banda de

emisión que se ha observado en la muestra nn2 "as-prepared". Las bandas corresponden a las longitudes de onda características de transiciones del Eu (en el rango de las longitudes de onda del rojo) aunque resultan anchas en comparación con espectros atómicos del Eu debido a la influencia de la matriz de óxido de Gadolinio y la posible existencia de defectos.

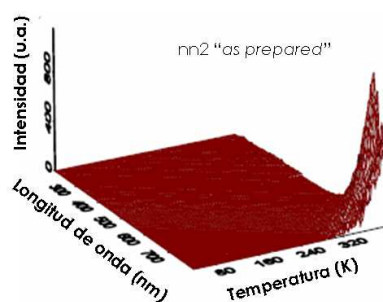


Fig 71a

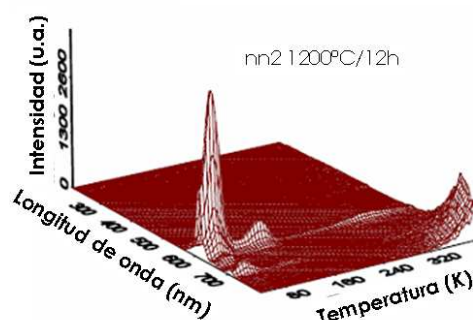


Fig 71b

Fig 71 Espectros de TL por encima de la temperatura ambiente después de la irradiación con rayos X de la muestra nn2 a) "as prepared", b) después de un tratamiento térmico a 1200°C/12h.

III.1.4.2.2 Espectros de Termoluminiscencia a baja temperatura

Las medidas de TL a baja temperatura (25-280K) se realizaron aplicando una velocidad de calentamiento de 0.1K/seg. Se seleccionaron las muestras nn2 (relación molar Gd/Eu:0.08/0.02) y nn1 (relación molar Gd/Eu:0.09/0.01). Se han comparado los resultados cuando se variaba el contenido de dopante (nn1 y nn2) con igual temperatura de tratamiento térmico (1000°C/12h) y los resultados de una muestra con igual proporción de Eu^{+3} antes y después de un tratamiento térmico a 1200°C/12h. Los resultados se muestran en la Fig 72a (nn2 "as-prepared") y en la Fig 72b (nn2 1200°C/12h). Las curvas de brillo en la muestra "as prepared" presentan una intensidad relativa de la señal ubicada en una longitud de onda entre 600 y 700 nm, similar a la obtenida en la TL realizada a la muestra irradiada con rayos X a temperatura ambiente. Sin embargo, el efecto del tratamiento térmico previo ha incrementado la intensidad relativa de la señal (cerca de 8000 u.a.) con dos máximos de brillo en las mismas longitudes de onda en el mismo intervalo de temperatura (25-120K).

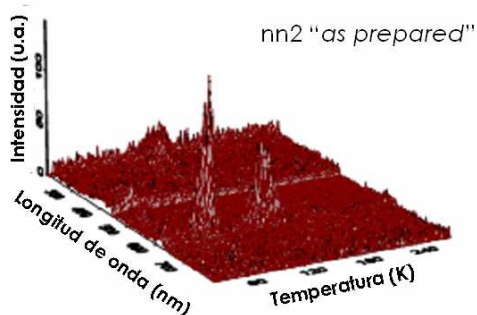


Fig 72a

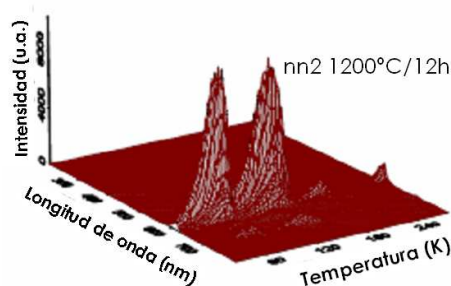


Fig 72b

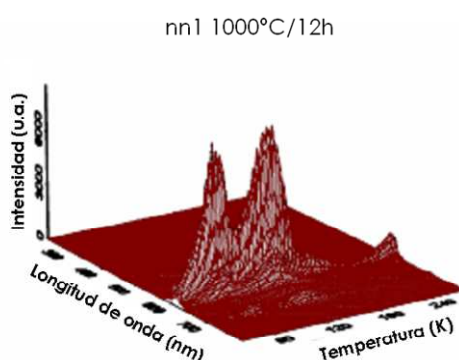


Fig 72c

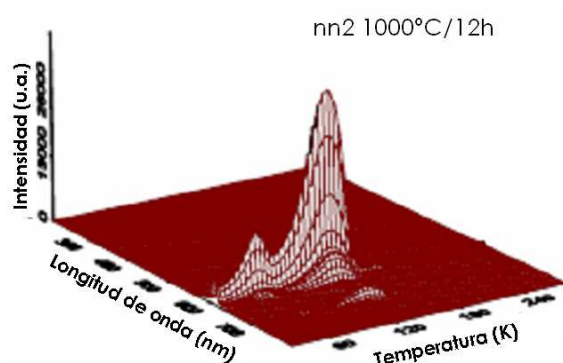


Fig 72d

Fig 72 Espectros de emisión de TL a baja temperatura realizados sobre la muestra nn2 a) "as prepared" y de la muestra nn2 después de un tratamiento térmico a 1200°C/12h. c) Espectros de emisión de TL a baja temperatura c) de la muestra nn1 1000°C/12h y d) de la muestra nn2 1000°C/12h

Los resultados de TL a baja temperatura realizados a las muestras nn1 (composición molar $\text{Gd}/\text{Eu}:0.09/0.01$) y nn2 (composición molar $0.08/0.02$) sometidas a tratamiento térmico a 1000°C/12h se muestran en las Fig 72c y Fig 72d. Los picos de brillo se corresponden con señales con longitudes de onda entre 600 y 700nm, en el mismo intervalo de temperaturas (80- 120K) aunque con diferente intensidad relativa. La intensidad relativa de los picos de la muestra de menor contenido dopante (nn1) es inferior a la de muestra con mayor contenido de ion dopante (nn2). En esta última la señal registra una intensidad relativa (de 25000 u.a) muy superior a la de la muestra nn1 (del orden de 8000u.a.). Estos resultados indican que con una relación molar $\text{Gd}/\text{Eu}: 0.08/0.02$ se obtienen picos de brillo de TL más intensos en la región del rojo que para muestras con un contenido atómico de Eu inferior (relación molar $\text{Gd}/\text{Eu}: 0.09/0.01$) cuando son sometidas al mismo tratamiento térmico a 1000°C/12h.

La comparación de las intensidades relativas obtenidas para las muestras según el tratamiento térmico ha permitido concluir que dicha intensidad es mayor en las muestras con un tratamiento termico a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ que en las sometidas a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$.

III.1.4.2.3 Mapas de contornos de TL

Los mapas de contorno de TL a baja temperatura se muestran en la Fig 73 correspondientes a la muestra con composición molar $\text{Gd}/\text{Eu}:0.08/0.02$ tanto para la muestra "as-prepared" (a y b), como para la tratada térmicamente a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ (c y d). Los mapas se presentan por separado para las regiones de longitudes de onda UV/azul (izquierda) y longitudes de onda roja (derecha). La comparación entre la muestra antes y después del tratamiento térmico indica que resulta evidente que después del tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ (c y d), hay una fuerte señal dominada por la emisión característica del Eu superior a la de la muestra "as-prepared" (a y b) en la región de longitudes de onda del rojo (derecha), sin verse afectada la región de UV/azul (izquierda).

III.1.4.3 Fotoluminiscencia

Se ha estudiado el comportamiento de los materiales ante la fotoluminiscencia en las muestras nn3, nn4 y nn5 sometidas a tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$. El criterio utilizado para seleccionar las muestras sometidas a este tratamiento térmico obedece a que a esta temperatura se ha conseguido una mejor cristalinidad, un menor número de defectos y una homogeneidad de las fases cristalinas.

En este caso se ha analizado la emisión causada por la luz (fotón). Debido a la configuración electrónica de los óxidos de tierras raras, se espera obtener una respuesta a la fosforescencia en un intervalo de tiempo de vida del orden de los milisegundos³¹.

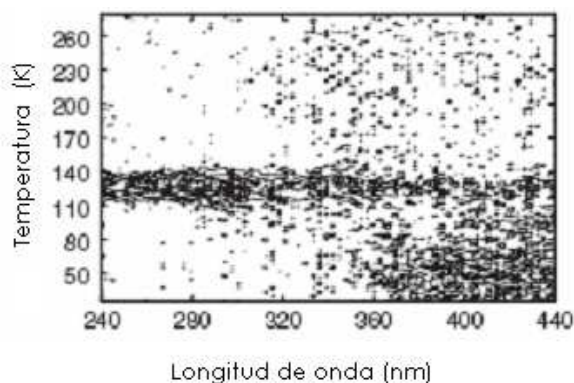


Fig 73a Muestra nn2 "as prepared" Región UV/azul

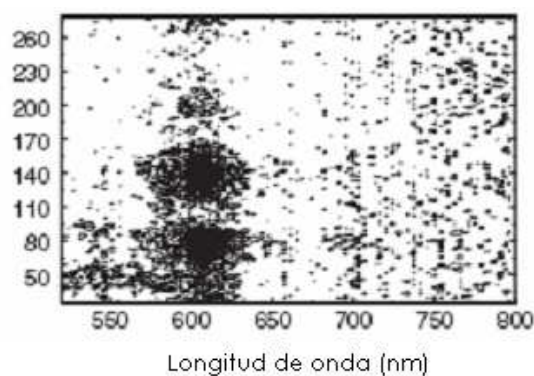


Fig 73b Muestra nn2 "as prepared" Región del rojo

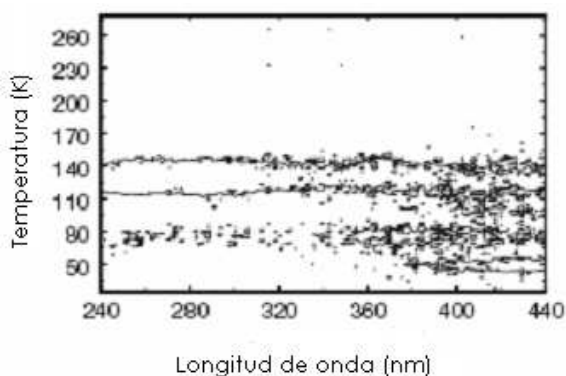


Fig 73c Muestra nn2 1200°C/12h Región UV/azul

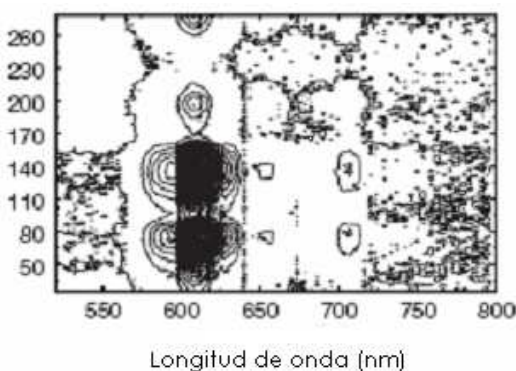


Fig 73d Muestra nn2 1200°C/12h Región del rojo

Fig 73 Mapa de contornos de termoluminiscencia a baja temperatura para nn2 "as-prepared" en la región UV/azul (a), en la región del rojo (b)). nn2 1200°C/12h en la región UV/azul (c) en la región del rojo (d).

III.1.4.3.1 Espectros de excitación

De acuerdo con los estudios realizados por diversos autores sobre materiales fosforescentes de óxidos de tierras raras activados con elementos de tierras raras, las intensidades de fluorescencia de los activadores se han clasificado en el espectro de excitación como fuertes, medias y débiles³². Estas intensidades en la excitación se asignan a transferencias específicas. En el caso del Eu^{+3} , los máximos son debidos a las transiciones electrónicas dentro la capa $4f_6$ del Eu^{+3} , con señales cuyas intensidades coinciden con la longitud de onda a 394nm equivalente con la excitación del Eu^{+3} desde el estado fundamental 7F_0 al estado excitado 5L_6 , siendo ésta la señal de categoría fuerte. Otras señales de intensidad menor se ubican en la longitud de onda a 466nm correspondiendo con la transición desde el estado fundamental 7F_0 al excitado 5D_2 y a 530nm resultado de la transición del estado fundamental 7F_1 al estado excitado a 5D_0 .

En la Fig 74 se muestra el espectro de excitación obtenido para la muestra nn3($\text{Gd}/\text{Eu}=0.07/0.03$) sometida a tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$. Se ha graficado la intensidad registrada para la longitud de onda (en nm) en la región entre 350nm a 550nm, donde se espera obtener una señal en la región de excitación del Eu^{+3} . Los picos de excitación obtenidos coinciden con los de la excitación del Eu^{+3} , ubicándose en 394nm, 464nm y 532nm, con valores muy cercanos a los reportados por otros autores. El máximo correspondiente con la longitud de onda a 394nm coincide con el obtenido por Ropp 1964³².

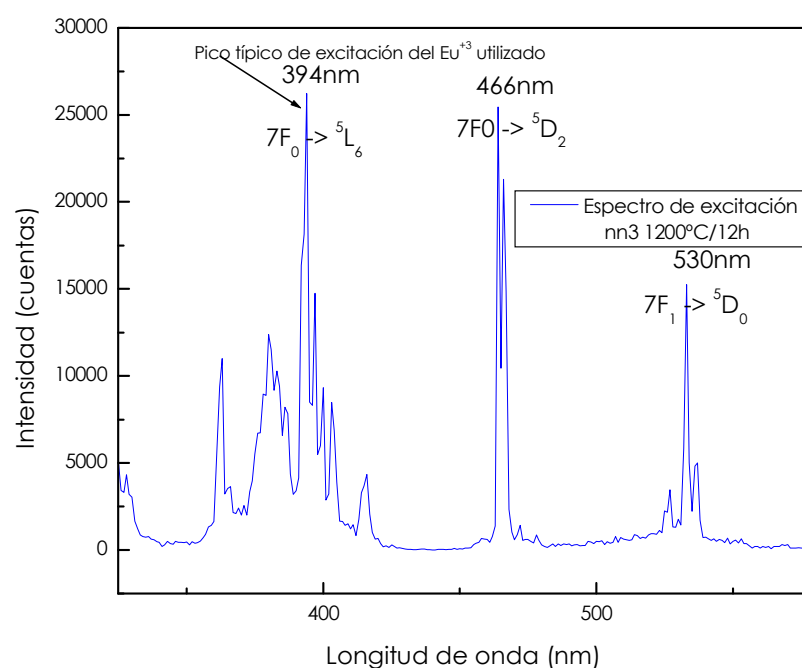


Fig 74 Espectro de excitación obtenido para la muestra nn3+ $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ (composición molar $\text{Gd}/\text{Eu}=0.07/0.03$). Se señalan las bandas típicas de la excitación del ión Eu^{+3}

De acuerdo con estos resultados, la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) se fijó en 394nm en la lámpara de Xenón utilizada con el fin de realizar los espectros de emisión de fotoluminiscencia a esta longitud de onda de excitación.

III.1.4.3.2 Espectros de emisión

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia obtenidos para las muestras nn3, nn4 y nn5 después de un tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ se muestran en la Fig 75 cuando las nanopartículas son excitadas a una longitud de onda (λ_{exc})

de 394nm. El Gd_2O_3 ofrece dos posiciones cristalográficas para el ión Eu^{+3} en la fase cristalina cúbica Ia-3 , una con simetría C_2 y otra con simetría S_6 . Hay tres veces más posiciones C_2 que posiciones S_6 . La posición S_6 tiene simetría de inversión de manera que el ión Eu^{+3} que ocupa estas posiciones sólo mostrará la radiación de emisión correspondiente a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. En los tres espectros de emisión de cada una de las muestras se han señalado las bandas características debidas a las transiciones del ión Eu^{+3} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_i$ ($i=0, 1, 2, 3, 4$). Los máximos de intensidad de los picos de brillo sitúan estas señales en las longitudes de onda características del Eu^{+3} . La señal más intensa se sitúa entorno a los 610 nm para la emisión $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, coincidiendo en las tres muestras evaluadas con diferente composición de ión Eu y correspondiendo a la zona de emisión del rojo. Todas las transiciones radiativas son debidas a la posición cristalográfica C_2 del ión Eu^{+3} , a excepción de la longitud de onda de 581nm donde se presenta una señal característica del Eu^{+3} en la posición cristalográfica S_6 . La longitud de onda de la radiación debida a la transición desde la posición S_6 es a 591nm. En los espectros obtenidos para las tres muestras se confirma que para la posición S_6 el resto de transiciones entre los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ son prohibidas³¹.

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia son similares en las tres muestras, sin embargo, la única diferencia que existe entre ellos es la intensidad de la señal. Dicha intensidad en la muestra nn3 (relación molar $\text{Gd}/\text{Eu}=0.07/0.03$) es superior a la de las muestras nn4 (relación molar $\text{Gd}/\text{Eu}=0.06/0.04$) y nn5 (relación molar $\text{Gd}/\text{Eu}=0.05/0.05$). La muestra nn5 es la que presenta máximos de emisión de menor intensidad.

III.1.4.3.3 Tiempo de vida

Se ha evaluado el tiempo de vida de las muestras tratadas a 1200°C con diferente composición molar de Eu, es decir, las muestras nn3, nn4 y nn5. Este análisis ha proporcionado información sobre la calidad de las partículas y del material luminiscente. El estudio realizado evaluando la intensidad de la radiación emitida no es un criterio adecuado para asegurar si las nanopartículas sintetizadas y estudiadas en esta Tesis Doctoral presentan buenas propiedades luminiscentes. El tiempo de vida del sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ con un tamaño de partícula micrométrica es de 1.1 ms²⁸. Para las muestras estudiadas, el perfil de

decaimiento de la fluorescencia desde el estado emisor $^5\text{D}_0$ puede describirse como una función exponencial sencilla.

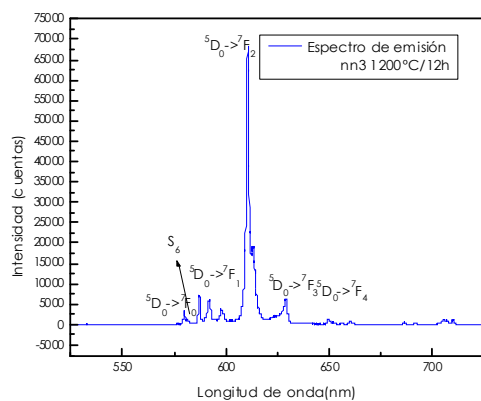


Fig 75a Muestra nn3+1200°C/12h

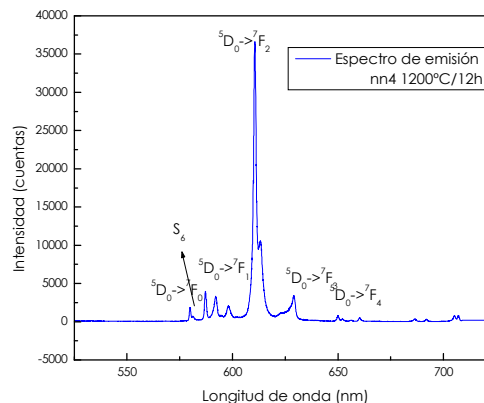


Fig 75b Muestra nn4+1200°C/12h

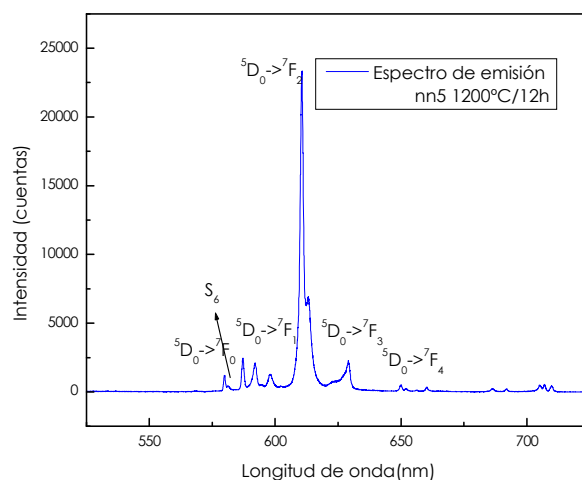


Fig 75 c Muestra nn5+1200°C/12h

Fig 75 Espectros de emisión de fotoluminiscencia obtenidos con una $\lambda_{\text{exc}} = 394\text{nm}$ para las muestras Gd_2O_3 : Eu con concentración molar Gd/Eu(a) 0.07:0.03, (b) 0.06:0.04, (c) 0.05:0.05.

En la Fig 76 se muestran las curvas de decaimiento de la intensidad de la fluorescencia con el tiempo para las muestras con diferente concentración del ión dopante (Eu) (la muestra nn3 (Gd:Eu=0.07:0.03), nn4 (Gd:Eu=0.06:0.04) y nn5 (Gd:Eu=0.05:0.05) tratadas térmicamente a 1200°C/12h). Si se representan los valores de la dependencia de la Intensidad con el tiempo $\ln(I)$ versus (t) se

puede determinar el tiempo de decaimiento para cada composición molar evaluada. (eq. 12, apartado Caracterización Funcional, página 71)

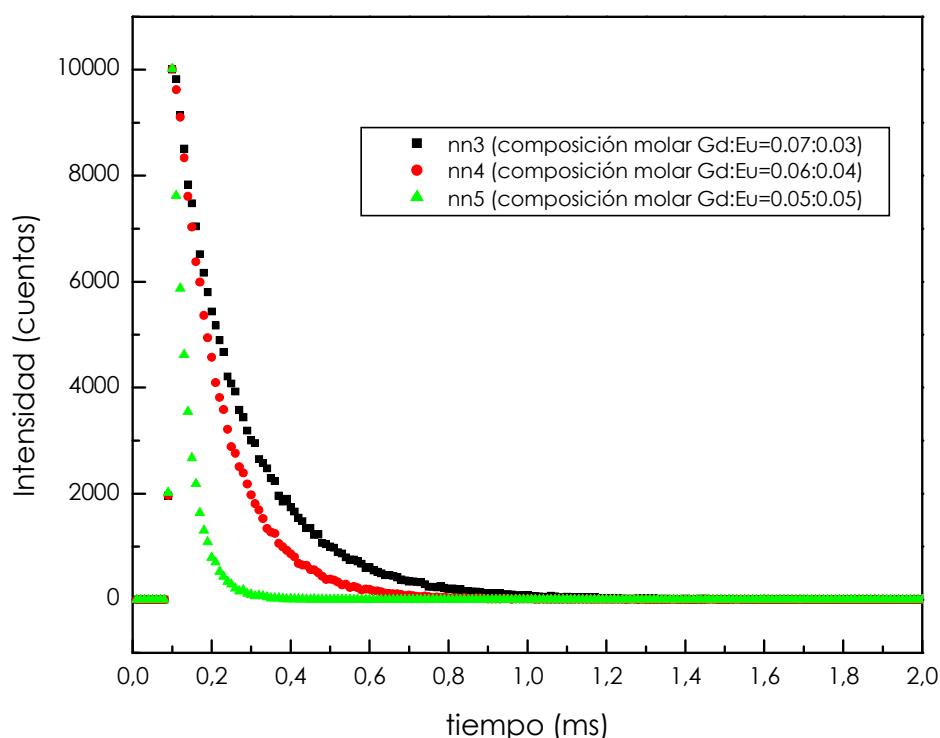


Fig 76 Curvas decaimiento de la fotoluminiscencia desde $^5\text{D}_0$ para las muestras nn3, nn4 y nn5 todas ellas tratadas a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$

Se han obtenido los tiempos de decaimiento tal y como se resumen en la TablaXXII. Los datos bibliográficos para el sistema de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ proporcionan un valor de 1.1 ms. Sin embargo, en las muestras nanoestructuradas evaluadas siempre se ha obtenido tiempos menores, aunque estos tiempo se encuentran en el rango de los milisegundos, indicando su comportamiento como material fosforescente. Se puede observar cómo existe una disminución del tiempo de vida con el aumento de la concentración molar del ión europio, ya que la pendiente de las curvas aumenta desde la muestra nn3 a nn5.

La significativa reducción del tiempo de vida indica que como resultado del incremento en el contenido del Eu^{+3} como ión activador, se produce una atenuación o inhibición (*quenching*) de la fotoluminiscencia.

Las medidas de tiempo de vida obtenidas están de acuerdo los resultados de otros autores²⁸. El tiempo de vida media decae con el incremento en la concentración del ión Eu^{+3} .

TablaXXII Tiempo de decaimiento de las nanopartículas del sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ con diferente composición molar (nn3,nn4 y nn5).

muestra	nn3+1200°C/12h	nn4+1200°C/12h	nn5+1200°C/12h
Tiempo de decaimiento, τ (ms)	0.2	0.13	0.052

III.1.5 Conclusiones parciales del Sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

A la vista de los resultados se puede resumir algunos aspectos relevantes respecto a los óxidos de Gd dopados con Eu sintetizados por SP. El aspecto morfológico inicial de partículas esféricas, no aglomeradas, de tamaño nanométrico, huecas, porosas y rugosas ha sido afectado por los tratamientos térmicos modificando su forma hacia partículas agregadas, más densas y con menos porosidad. Químicamente las partículas son homogéneas con una buena distribución del Eu dentro de la matriz de Gadolinio, confirmándose el estado oxidación $+3$ tanto para el Gd como para el Eu. Estructuralmente han sufrido transformaciones de fases cristalinas, con la presencia de dos fases cúbicas en las muestras “as-prepared” $1a-3$ y $\text{Fm}-3m$, cuya proporción depende del contenido de Eu, siendo predominante la fase $\text{Fm}-3m$ a medida que se incrementa el contenido de dopante y por tanto superior la fase $1a-3$ en bajas proporciones de Eu. Como resultado de los tratamientos térmicos a baja temperatura, la fase $\text{Fm}-3m$ se elimina dando paso a la fase $1a-3$. Ocasionalmente, se ha identificado en baja proporción la fase metaestable $C2/m$, más típica de temperaturas superiores a 1100°C la cual ocurre simultáneamente con la predominante fase cúbica $1a-3$. Los resultados de termoluminiscencia y radioluminiscencia realizados a muestras con relaciones molares Gd/Eu 0.09:0.01 y 0.08:0.02 han confirmado la eficacia del $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ como material luminiscente. La emisión espectral típica del Eu en la región del rojo ha sido identificada por este método. El efecto del tratamiento térmico a 1200°C ha incrementado la eficiencia de la termoluminiscencia en un orden de 1000 veces respecto a la muestra “as-prepared”, como consecuencia de la densificación y una disminución en el contenido de defectos estructurales, en la rugosidad y en su porosidad. Así mismo, los ensayos de termoluminiscencia han revelado que al aumentar el contenido de Eu en una relación 8:2 se ha

conseguido mejorar la respuesta de luminiscencia. Las medidas de tiempo de vida muestran que al incrementarse la concentración del centro luminiscente se produce una disminución de las propiedades. De acuerdo con los resultados obtenidos por varios autores³⁰, se ha mencionado que con una proporción de un 10% Eu se consiguen los mejores resultados de luminiscencia.

Las medidas de luminiscencia obtenidas indican que los mejores resultados se han obtenido en la proporción molar Gd/Eu 0.08/0.02 en las muestras sometidas a tratamiento térmico a temperaturas de 1000°C/12h. No obstante, la presencia ocasional de la fase metaestable monoclinica que se ha detectado a 900°C y a 1100°C/12h de tratamiento térmico, podría disminuir la calidad del brillo, sin embargo, se ha observado que su contenido es muy bajo y que se encuentra localmente en dominios de tamaño inferior a los 10nm, por lo que no afecta la intensidad de la luminiscencia.

Los estudios de luminiscencia (TL-RL y PL) han permitido evaluar la distribución del Eu en la matriz de gadolinia, el mecanismo de las reacciones en estado sólido y cómo influye el contenido de Eu en la morfología y estructura de las partículas. Estos factores han sido soportados mediante la caracterización mediante SEM, TEM, y difracción de rayos X.

III.1.6 Referencias bibliográficas

¹ Rodríguez Carvajal "FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis", *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR, Toulouse, France*, **127**, (1990).

² Mormiroli J.P. Vankieken D Winter L "Electron Diffraction Pattern Simulations for windows" program software v. 2.4, (1999).

³ Cowley J. "Electron diffraction Techniques v1 y v2", *Oxford Science publications*, (1995).

⁴ Williams D. Carter C.B. "Transmission electron Microscopy: a textbook for materials science" *Plenum publishing corporation*, (1996).

⁵ Wyckoff, Ralph W.G "Crystal structures", Robert E Krieger publishing company inc. USA, (1986)

⁶ Young R.A., Wiles D.B. "A new computer program for Rietveldt analysis of x Ray powder diffraction patterns", *Journal of Applied Crystallography*, **14**, [2], 149-151, (1981).

⁷ Yacamán M.J., Reyes J., "Microscopía electrónica, una visión del microcosmos". *Consejo nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica*, México, 141, (1995).

⁸ Vijayalakshmi M., Saroja S., Mythili R., "Convergent beam electron diffraction- A novel technique for materials characterisation at sub-microscopic levels", *Academy Proceedings in Engineering Science*, **28**, [3], 763-782, (2003).

⁹ Penn R., Banfield J. "Oriented attachment and growth, twining, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂". *American Mineralogist*, **83**, 1077-1082, (1998).

¹⁰ Adachi G.Y., Imanaka N., "The binary rare earth oxides", *Chemical Review*, **98**, 1479-1574, (1998).

¹¹ Rabanal M.E., Gómez L.S., Khalifa. A., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O. "Structural properties of europia doped gadolinia synthesized through aerosol", *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 4325-4328, (2007).

¹² Egerton R.F., "Electron Energy-loss in the Electron Microscope", *Plenum Press*, New York, (1996).

¹³ Manoubi T., Colliex C., "Quantitative electron energy loss spectroscopy on M45 edges in rare earth oxides", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **50**, 1-18, (1990).

¹⁴ Kothleitner G. "Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy (EFTEM)" *Gatan GIF school*, Apr '00, FELMI TU-GRAZ, Graz, Austria Gatan R&D, Pleasanton, CA (2000).

¹⁵ Varela del Arco M. "Crecimiento y caracterización de superredes basadas en superconductores de alta temperatura crítica: relación entre

microestructura y propiedades". *Tesis Doctoral Universidad Carlos III de Madrid* (2001).

¹⁶ Reimer L. (Ed.), "Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy" *Springer-Verlag ed. Berlin Heidelberg New Cork*, (1995).

¹⁷ Colliex C., Manoubi T., Krivanek L., "EELS in the electron Microscope: a review of present trends", *Journal of Electron Microscopy*, **35**, [4], 307-313, (1986).

¹⁸ Suenaga K., Iijima S., Kato H., Shinohara "Fine structure analysis of Gd M45 near edge EELS on the valence state of Gd@C82 microcrystals". *Physical Review B*, **62**, [3], (2000).

¹⁹ Spence, J.C. "Experimental High resolution Electron Microscopy". *Oxford University Press. Oxford*, (1988).

²⁰ Ahn C.C., Krivanek. L., "EELS atlas", Gatan Pleasanton, C.A., (1983).

²¹ Manoubi T., Colliex C., Rez P., "Quantitative EELS on M4,5-edges in rare earth oxides," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **50**, (1990).

²² Fortner J.A., Back E.C., "The chemistry of the Light rare-earth elements as determined by electrón energy loss spectroscopy", *Applies Physics Letter*, **68**, 26-29, (1996).

²³ Brenier A., Boulon G., "Laser heated pedestal grown and spectroscopic investigations of Nd³⁺ doped Gd₂O₃ single cristal fibres", *Journal of Lumininiscence*, **82**, 285-289, (1999).

²⁴ Wang Y., Milosevic O., Gómez L., Rabanal M.E., Torralba J.M., Yang B., Townsend P.D., "Thermoluminiscence responses from europium doped gadolinium oxide". *Journal of Physics Condensed Materia*, **18**, 9257-9272, (2006).

²⁵ Rabanal M.E., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O., "Síntesis y Evaluación de las propiedades de nanopartículas de Gd₂O₃ dopadas con centros luminiscentes de Eu mediante spray pirólisis", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **45**, [2], 103-108, (2006).

²⁶ Milosevic O., Mancic L., Jordovic B., Maric R., Ohara S., Fukui T., "Processing of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles through aerosol route", *Journal of Materials Processing Technology*, **143-144**, 501-505, (2003).

²⁷ Milosevic O., Mancic L., Rabanal M.E., Torralba J.M., Yang B.R., Townsend P. "Structural and luminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor particles synthesized via aerosol", *Journal of Electrochemical Society*, **152**, [9], 707-713, (2005).

²⁸ Buijs M., Meyerink A., Blasse G., "Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and Eu_2O_3 ", *Journal of Luminiscence*, **37**, 9-20, (1987).

²⁹ Koo H., Ju S., Jung D.S., Hong S.K., Kim D.Y. y Kang Y.Ch. "Morphology Control of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles with cubic and monoclinic phases prepared by high temperature spray pyrolysis", *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, [6], 5018-5022, (2006).

³⁰ Kang Y. C., Park S.B. Lenggono I.W., Okuyama K. " $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles with sphericity, submicron size and nonaggregation characteristics", *Journal Physics and Chemistry of Solids*, **60**, 379-384, (1999).

³¹ Blasse G, Grabmaier B.C. "Luminescent materials", *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 117,(1994).{

³² Ropp R.C., "Spectral properties of rare earth oxide phosphors", *Journal of the Electrochemical Society* **111** [3], 311-317, (1964).

III.2 Sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$

III.2.1 Caracterización morfológica

III.2.1.1 Microscopia Electronica De Barrido (SEM)

La Fig 77 muestra las micrografías correspondientes a las muestras “as-prepared” con composición molar Y/Eu: 0.095/0.005($\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$) (Fig 77a) y Y/Eu: 0.09/0.01($\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$) (Fig 77b) donde se aprecia la morfología esférica y no aglomerada de las partículas, con un tamaño medio entre 400 y 500nm independientemente de cual sea su composición.

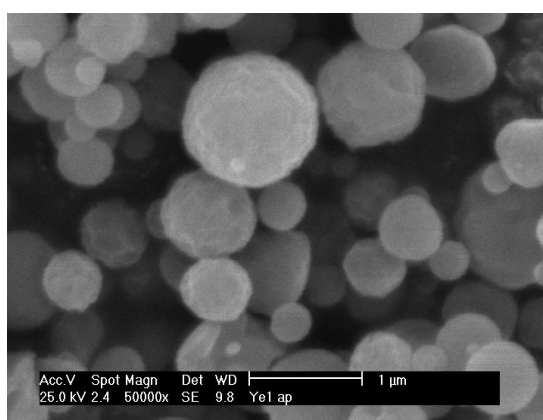


Fig 77a Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ “as-prepared”

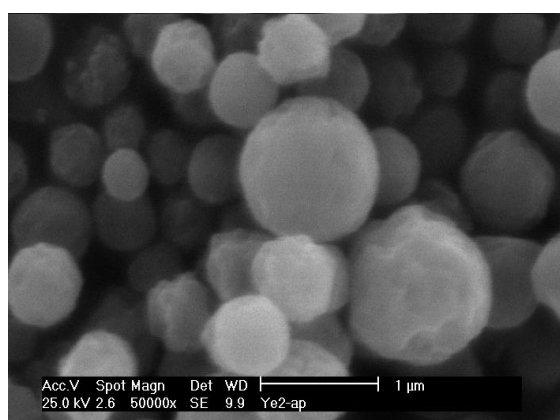


Fig 77b Muestra $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ “as-prepared”

Fig 77 Imágenes SEM de las muestras “as-prepared” para la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ (a) y de la muestra $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ (b).

En la Fig 78, se muestran las micrografías SEM de las partículas después de ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Los cambios en la morfología, son apreciables en las imágenes, conservándose la típica morfología esférica de las muestras “as-prepared” (Fig 78a), manteniéndose después de los tratamientos a 1000°C/12h (Fig 78b) y 1100°C/12h (Fig 78c) sobre la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$.

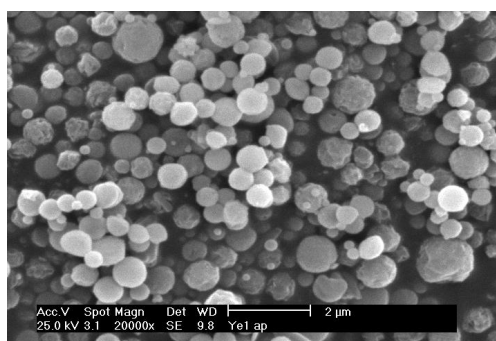


Fig 78a Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as prepared"

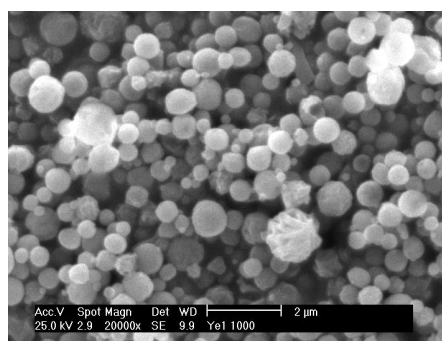


Fig 78b Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3 + 1000^\circ\text{C}/12\text{h}$

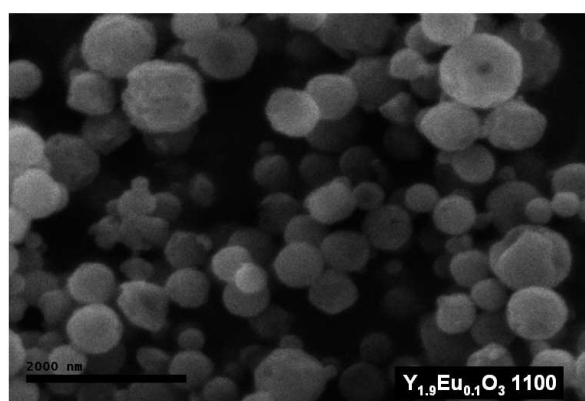


Fig 78c Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3 + 1100^\circ\text{C}/12\text{h}$

Fig 78 Imágenes SEM de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ a) "as-prepared", b) después de un tratamiento a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$, c) después de un tratamiento a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$

Las micrografías a altos aumentos obtenidas mediante SEM han permitido determinar algunos aspectos adicionales en las partículas. Tal y como se aprecia en la Fig 79, las partículas aunque son esféricas presentan superficies predominantemente lisas, no obstante se destacan partículas en menor porcentaje cuya superficie es rugosa, como se observa en la muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as-prepared" (Fig 79a) y a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ (Fig 79b). En la Fig 79c y Fig 79d se observa una micrografía de la muestra tratada térmicamente a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ donde se observa el carácter hueco de las partículas, ya que se observa cómo las partículas están formadas por una corteza superficial rígida que bajo ciertas condiciones de temperatura esta fracturada.

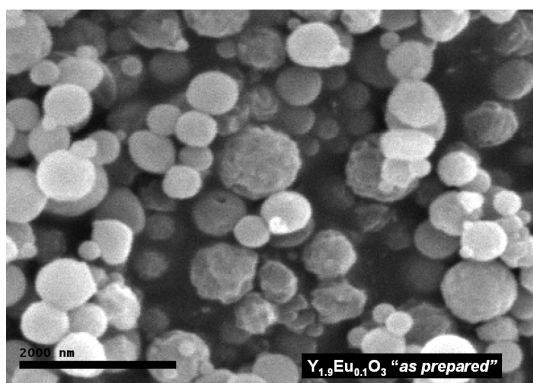
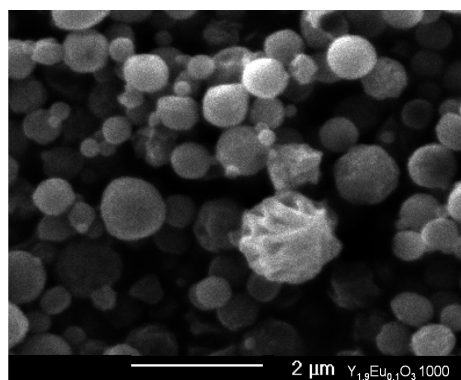
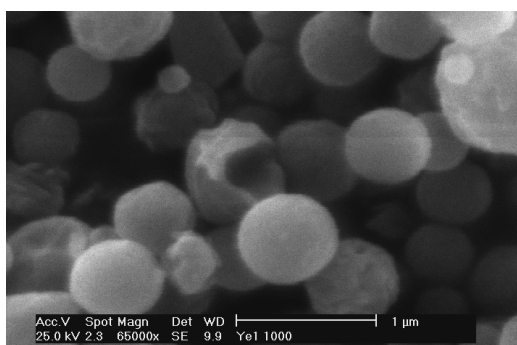
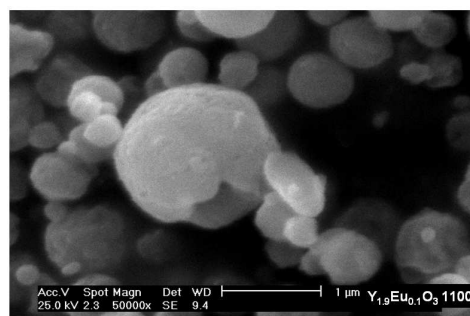
Fig 79a Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ "as prepared"Fig 79b Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3 +1000^{\circ}C /12h$ Fig 79c Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3 +1100^{\circ}C/12h$ Fig 79d Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3 +1100^{\circ}C/12h$

Fig 79 Imágenes de alta resolución SEM de la muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ antes (a) y después de los tratamientos térmicos a $1000^{\circ}C /12h$ (b y c) y (d) a $1100^{\circ}C/12h$.

En la Fig 80 se muestra la evolución del tamaño de partícula secundaria determinado a partir de la medida de imágenes obtenidas por SEM. Se han comparado los resultados obtenidos para la muestra con composición nominal $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ con la muestra con composición nominal $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ antes y después de los tratamientos isotérmicos. Es evidente que el tamaño de las partículas es independiente de si hay mayor o menor contenido de elemento dopante y únicamente se ve afectado por la temperatura y tiempo de tratamiento térmico el cual causa un ligero incremento en el tamaño de las partículas secundarias en el sistema $Y_2O_3:Eu$.

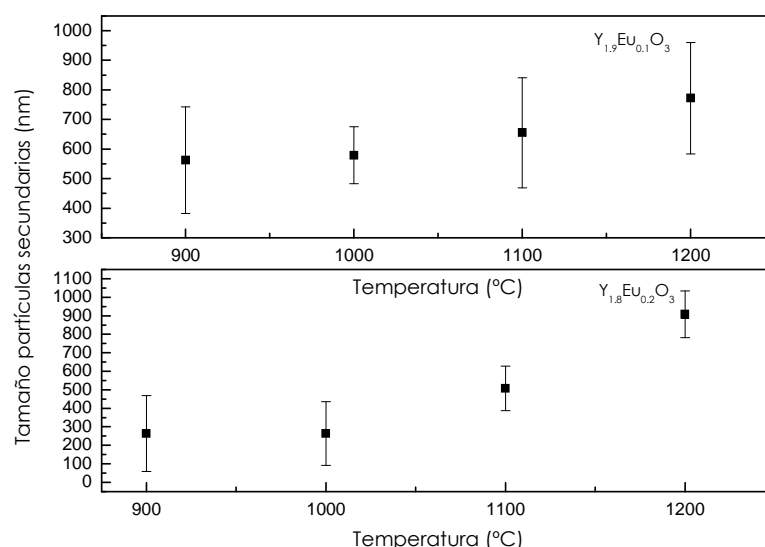
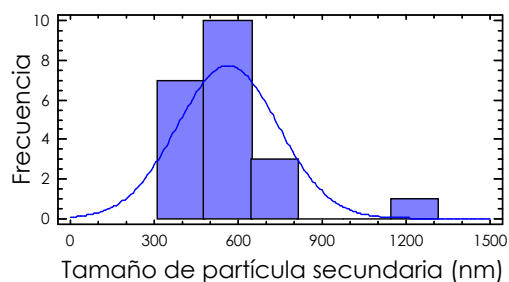


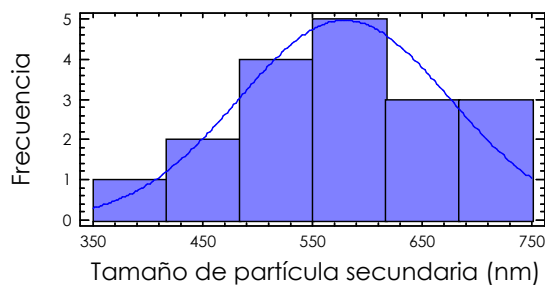
Fig 80 Evolución del tamaño de las partículas secundarias de los subsistemas $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ para las partículas “as-prepared” y las partículas tratadas térmicamente a altas temperaturas, respectivamente.

Se ha evaluado estadísticamente la distribución del tamaño de partícula con los tratamientos térmicos, a partir de las micrografías tomadas mediante SEM, considerando un mínimo 50 partículas secundarias. Los datos estadísticos revelan que el efecto de los tratamientos térmicos influye sobre la distribución de los tamaños de partículas. Los histogramas de frecuencias representan simultáneamente las barras de distribución en una línea continua con la densidad normal, permitiendo a simple vista observar la desviación de los datos de una curva normal.

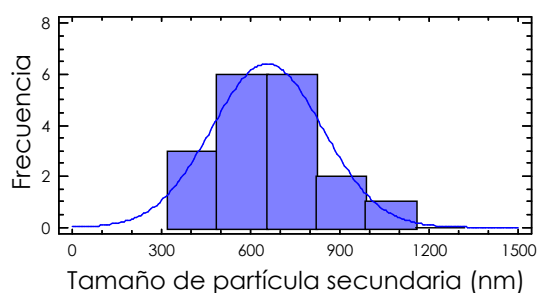
La Fig 81 muestra los histogramas de distribución de frecuencias de tamaño de partícula secundaria para la muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas. En la Fig 81a se muestra el histograma de las partículas secundarias “as-prepared”. La mayoría de los partículas se encuentran en un intervalo entre 350 y 1170nm, concentrándose la mayor frecuencia entre 500-650nm. El valor medio de todas las partículas evaluadas es de $560 \pm 180\text{nm}$. Al aumentar la temperatura de tratamiento, en este caso $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ (Fig 81b), el histograma muestra la tendencia a incrementar el tamaño de partícula. El intervalo de tamaño de partícula se encuentra entre 360 y 1145nm, con un valor medio de $579 \pm 96\text{nm}$. La mayor frecuencia de tamaño de partícula se corresponde con el intervalo de 500-650nm.



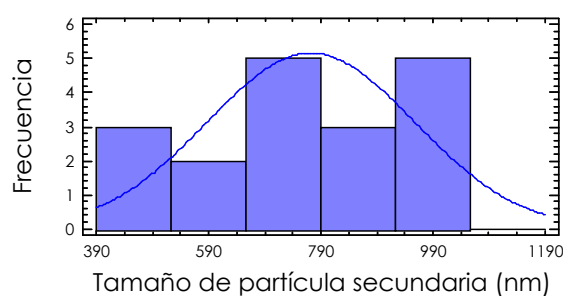
562 ±180 nm

Fig 81a Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ "as-prepared"

579 ± 96 nm

Fig 81b Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ 1000°C/12h

655 ±186 nm

Fig 81c Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ 1100°C/12h

772 ±185 nm

Fig 81d Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ 1200°C/12h

Fig 81 Histograma de la distribución de frecuencias de tamaño de partículas secundarias de la muestra con composición $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ antes y después de los tratamientos térmicos.

A incrementar la temperatura de tratamiento térmico a 1100°C/12h (Fig 81c), se observa un aumento del tamaño de las partículas secundarias. El valor medio es 655 ±186 nm. En esta muestra la mayor frecuencia se sitúa entre 550-650 nm.

En la muestra sometida a más alta temperatura (1200°C/12h) tal y como se muestra en la Fig 81d se observa que hay un incremento en el tamaño de partícula en un intervalo entre 360-1145 nm. Se ha determinado un valor medio de 772 ±185 nm.

El análisis estadístico de la muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ indica que hay un incremento en el tamaño de las partículas secundarias más acusado según aumenta la temperatura del tratamiento térmico al que son sometidas las partículas. La estadística de las muestras $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ es similar a la de las muestras $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$.

III.2.1.2 Microscopia Electronica de Transmisión (TEM)

La evaluación de las características morfológicas y estructurales mediante TEM ha confirmado los resultados previos obtenidos mediante SEM. En la Fig 82 se muestra la evolución de la morfología de las partículas con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ durante los tratamientos térmicos.

En la muestra “*as-prepared*” (Fig 82a) se observa el aspecto esférico de las partículas, las cuales son independientes y no están aglomeradas. Si se evalúa la existencia de diferente contraste de tonos en las partículas se puede intuir que las partículas presentan una corteza exterior de mayor densidad que el interior de estas. Ello es indicativo de que las partículas “*as-prepared*” son huecas.

En las muestras que han sido tratadas a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ (Fig 82b) se mantiene el aspecto esférico de las partículas, aunque se observa el desarrollo inicial de los primeros cuellos de sinterización entre las partículas. Este proceso es progresivo y más acusado con el aumento de la temperatura hasta la temperatura de $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ (Fig 82d) en la cual aún las partículas conservan cierta morfología esférica aunque algunas partículas han desarrollado formas poliédricas formando rígidas redes tridimensionales.

En la Fig 83 se muestran las micrografías TEM en modo campo claro realizadas para los subsistemas $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$, (Fig 83a y Fig 83b) y para el subsistema $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ (Fig 83c y Fig 83d). Por contraste se ha podido determinar la presencia de partículas primarias en cada una de las partículas secundarias.

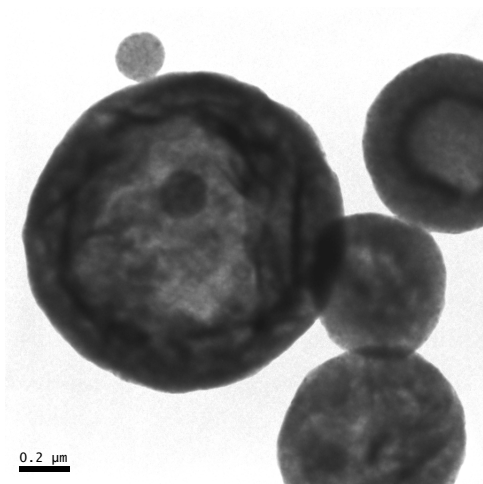
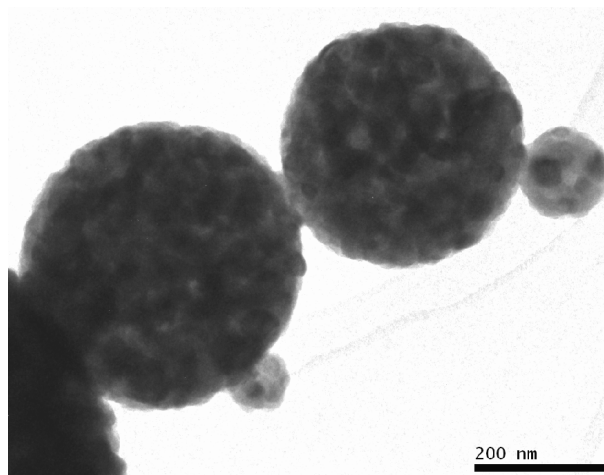
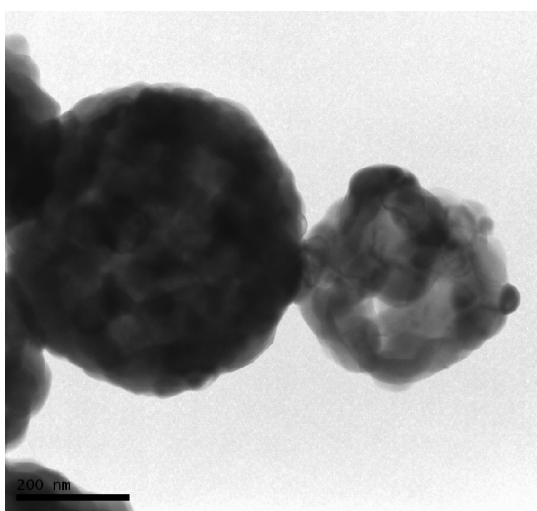
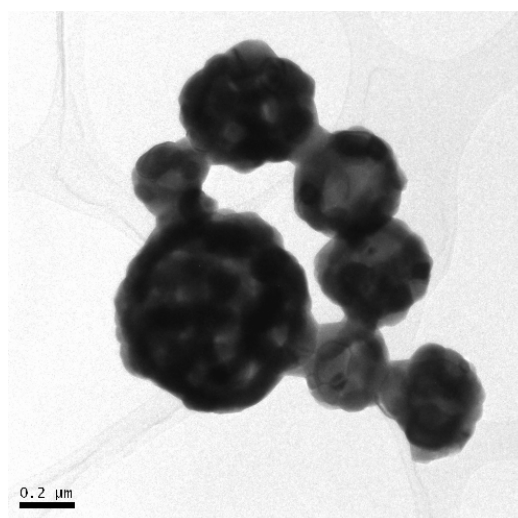
Fig 82a Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as prepared"Fig 82b Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3 + 1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ Fig 82c Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3 + 1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ Fig 82d Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3 + 1200^\circ\text{C}/12\text{h}$

Fig 82 Imágenes de TEM en campo claro de las muestras con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ a bajos aumentos antes del tratamiento térmico (a) y después de los tratamientos térmicos a (b) $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$, (c) $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ y (d) $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$.

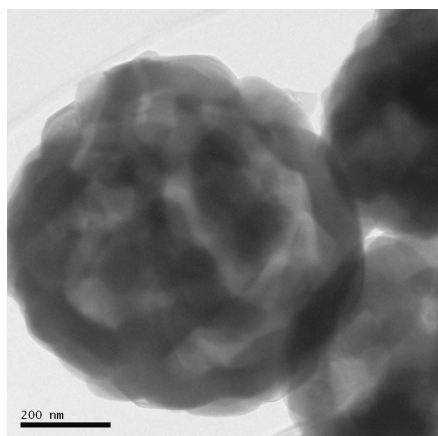


Fig 83a Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as-prepared"

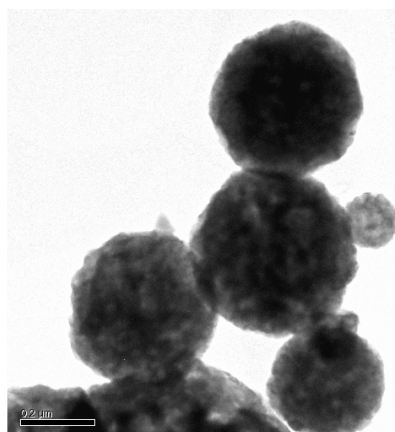


Fig 83b Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3 + 1000^\circ\text{C}/12\text{h}$

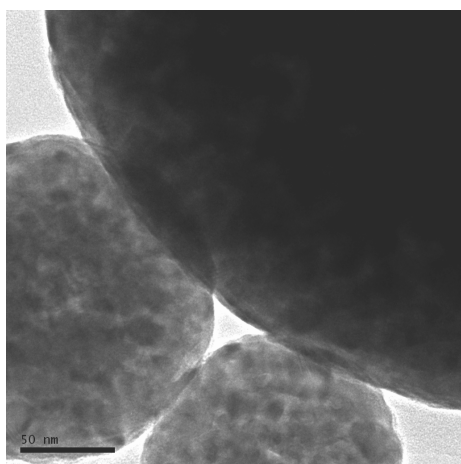


Fig 83c Muestra $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ "as prepared"

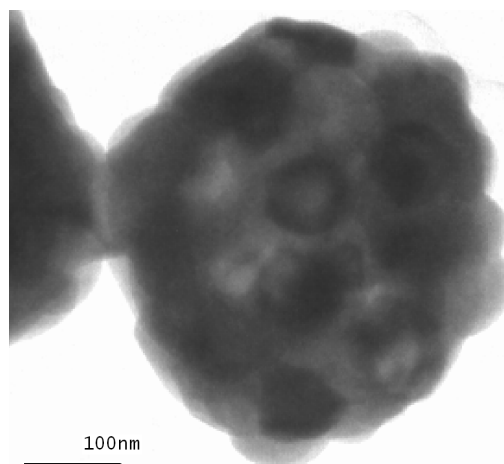


Fig 83d Muestra $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3 + 1000^\circ\text{C}/12\text{h}$

Fig 83 Imágenes TEM de baja magnificación en modo campo claro donde se identifican las partículas primarias de las muestras con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as-prepared" (a) y después de un tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ (b) y de la muestra $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ (c) "as-prepared" y (d) después de un tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$.

En la Fig 84 se han representado las medidas obtenidas mediante las imágenes de campo claro. Se observa un aumento del tamaño de partícula primaria para los dos subsistemas estudiados con la temperatura. La adición de mayor contenido del elemento dopante no ejerce un cambio significativo en el tamaño de las partículas primarias. Para las muestras "as-prepared" se han determinado intervalos de 30nm a 40nm; para las muestras sometidas a tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$, el intervalo varía entre 40nm a 65nm; después del tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$, el intervalo varía de 60 a 65nm y entre 110nm a 120nm después de un tratamiento a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$.

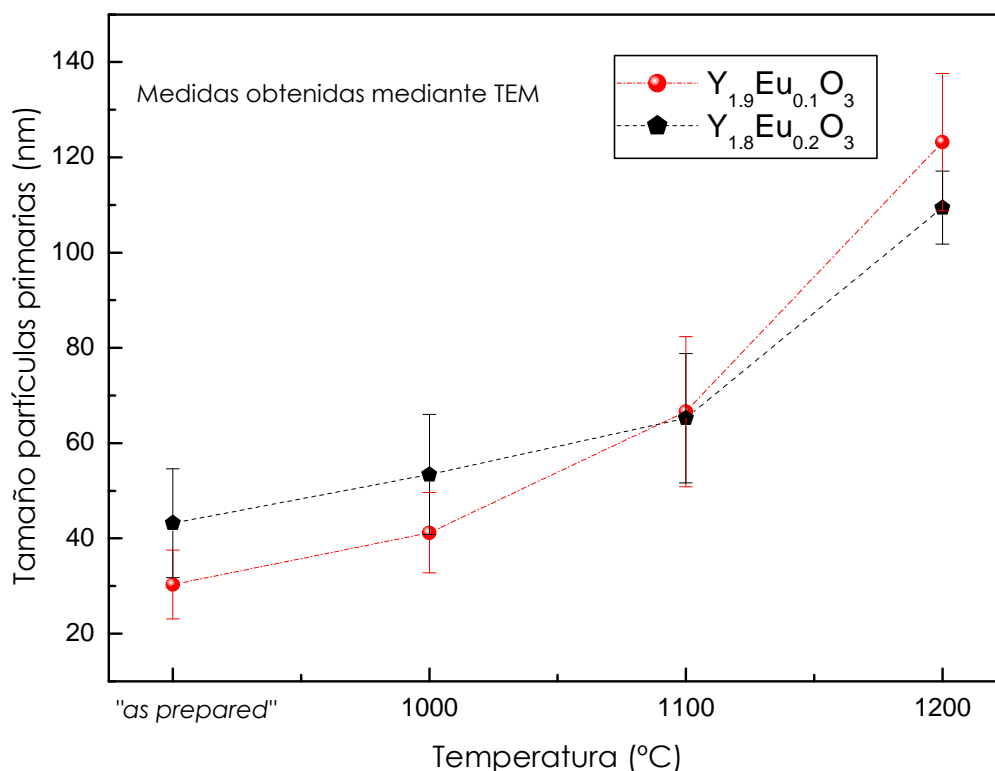


Fig 84 Variación del tamaño de las partículas primarias para las muestras con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ según la temperatura.

III.2.1.3 Partículas primarias y dominios cristalinos

Las observaciones de HRTEM permitieron observar la existencia de límites entre dominios cristalinos. En la Fig 85 se observa una imagen de HRTEM en donde se identifican planos atómicos con diferente orientación cristalográfica en una imagen de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ después de un tratamiento a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$. La imagen permite resolver los planos atómicos (011) y (211) de la fase cristalográfica cúbica de simetría $1a\text{-}3$ tal y como se explicará más adelante en el análisis estructural.

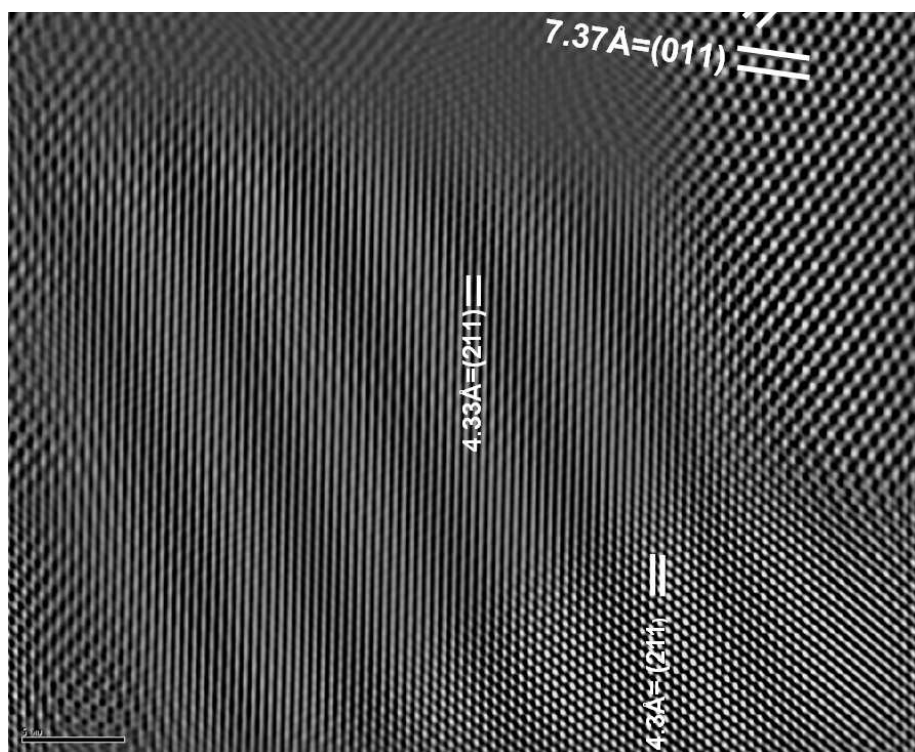


Fig 85 Límites entre dominios cristalinos mostrando planos atómicos de la fase Ia-3 con diferente orientación cristalográfica en una imagen HRTEM de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ después de un tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$.

Los resultados de DRX han permitido calcular el tamaño de dominio cristalino (TDC), mediante la utilización de la fórmula Scherrer, de acuerdo con la metodología explicada en el capítulo parte experimental (apartado II.2.3.1.3 página 65).

En la Fig 86 se han graficado los resultados del cálculo del TDC con la temperatura para las dos series estudiadas. El efecto de la temperatura ha producido un incremento en el tamaño de los dominios independientemente de cual sea el porcentaje del elemento dopante.

Para las muestras "as-prepared", los intervalos varían en ambos subsistemas entre 15 nm y 18nm; entre 24 nm y 27nm, para las muestras después de un tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$; entre 34nm a 35nm para las muestras después de un tratamiento a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$ y entre 44nm y 46nm después de un tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$.

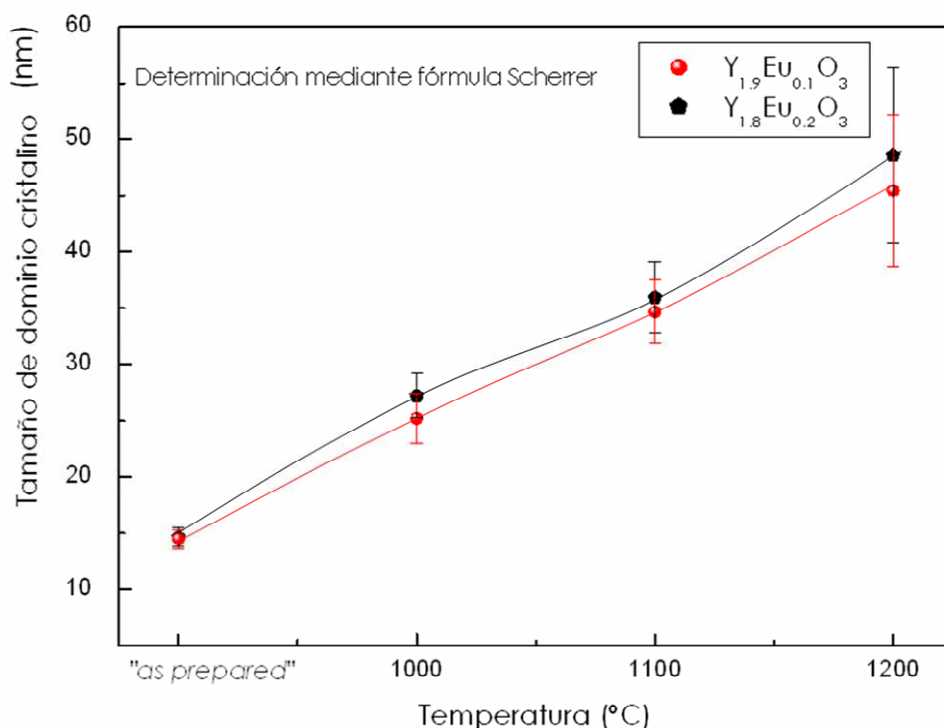


Fig 86 Variación del tamaño de dominio cristalino (en nm) con la temperatura (°C) para la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ y la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$

III.2.2 Caracterización Microestructural

El estudio estructural está basado en la interpretación de los resultados de DRX y la interpretación de las imágenes HRTEM y difracción de electrones tal y como se explicó en la parte experimental (apartado II.2.3 , página 62).

III.2.2.1 Difracción de Rayos X

Los estudios realizados mediante DRX a los dos subsistemas cristalinos revelaron la formación de la fase cristalográfica Ia-3(JCPDS= 43-1036, G.E.=206) similar en estructura a la byxbita¹, que cristaliza en el sistema cúbico, cuya información cristalográfica se ha descrito en el apartado I.3.1.2 (página 33).

La evolución de los patrones de difracción de rayos X de las muestras con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ antes y después de los tratamientos térmicos a 1000°C/12h, 1100°C/12h, 1200°C/12h se muestran en la Fig 87 y Fig 88 indicando la presencia de la única fase Ia-3 con máximos bien definidos a lo largo de todos los tratamientos térmicos posteriores a que se han sometido las partículas "as prepared". Los planos de difracción más intensos (222) a $2\theta \sim 28,5^\circ$,

(400) a $2\theta \sim 33,1^\circ$, (440) a $2\theta \sim 47,5^\circ$ y (622) a $2\theta \sim 56,4^\circ$ se encuentran señalados en cada uno de los difractogramas.

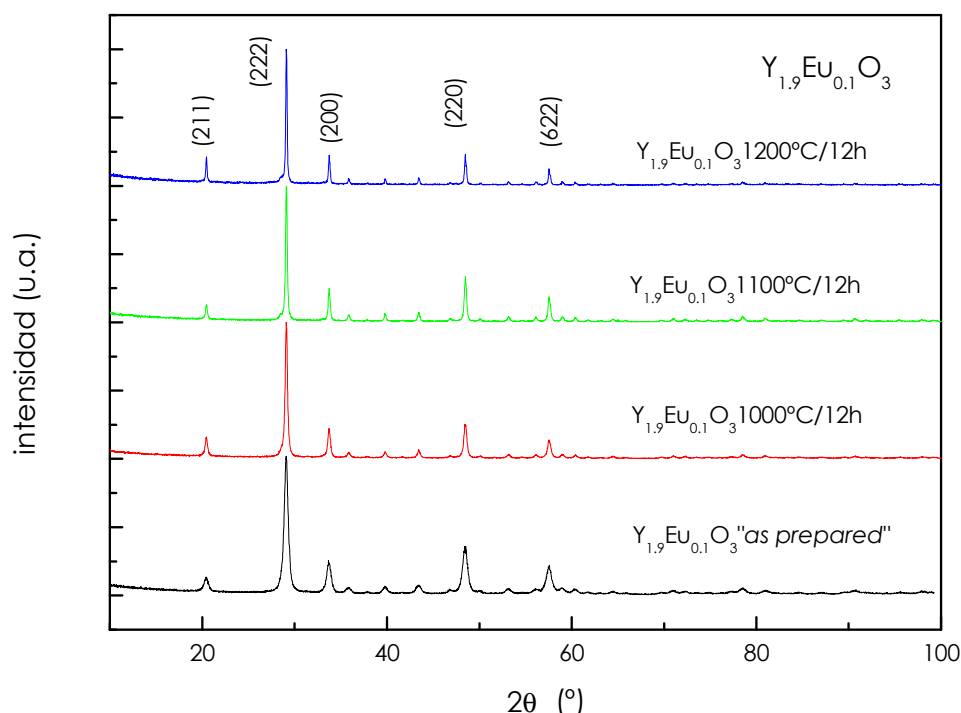


Fig 87 Evolución de los patrones de difracción de rayos X de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ antes y después de los tratamientos térmicos a 1000°C/12h, 1100°C/12h y 1200°C/12h.

La Fig 87 representa la evolución de los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$. En el perfil de la muestra "as-prepared" los máximos de difracción son anchos y poco definidos debido al carácter amorfo y no cristalino del material, no obstante es posible identificar los principales máximos de difracción de la fase cúbica de simetría $1a-3$. El resultado de los tratamientos térmicos ha conseguido una mejor definición en los picos de difracción como resultado de una mejora en la cristalinidad, la cual se ve reflejada a lo largo de todas las temperaturas de tratamiento térmico.

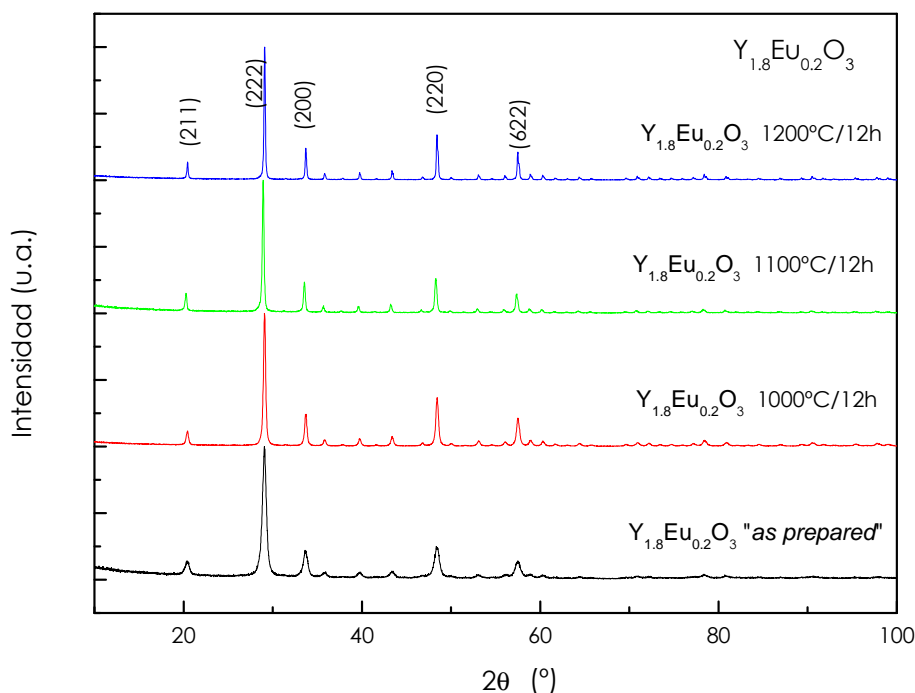


Fig 88 Evolución de los patrones de difracción de rayos X de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ antes y después de los tratamientos térmicos a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$, $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$, $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$.

En la Fig 88 se han representado los patrones de difracción de rayos X de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$. La presencia de una única fase cúbica con simetría la_3 es evidente tanto en las muestras "as-prepared" como en las tratadas térmicamente después del ajuste de los patrones de difracción experimentales. Los picos de difracción en "as-prepared" son anchos aunque se encuentran bien definidos; el efecto de los tratamientos térmicos posteriores produce una mejor definición en los máximos de difracción, como consecuencia de la "activación" del proceso de cristalización.

Los patrones obtenidos de la difracción de rayos X se han refinados mediante el programa Fullprof². En la figura Fig 89 se muestra el patrón de difracción experimental con las intensidades observadas, el patrón de difracción calculado según el modelo de estructura propuesto para la muestra $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ después de un tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$, la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas, y las posiciones de los máximos de Bragg según el modelo propuesto. Se puede observar el resultado del refinamiento, concluyendo que el modelo propuesto muestra un buen acuerdo entre la intensidad observada y calculada considerando la presencia de la fase cúbica de simetría la_3 .

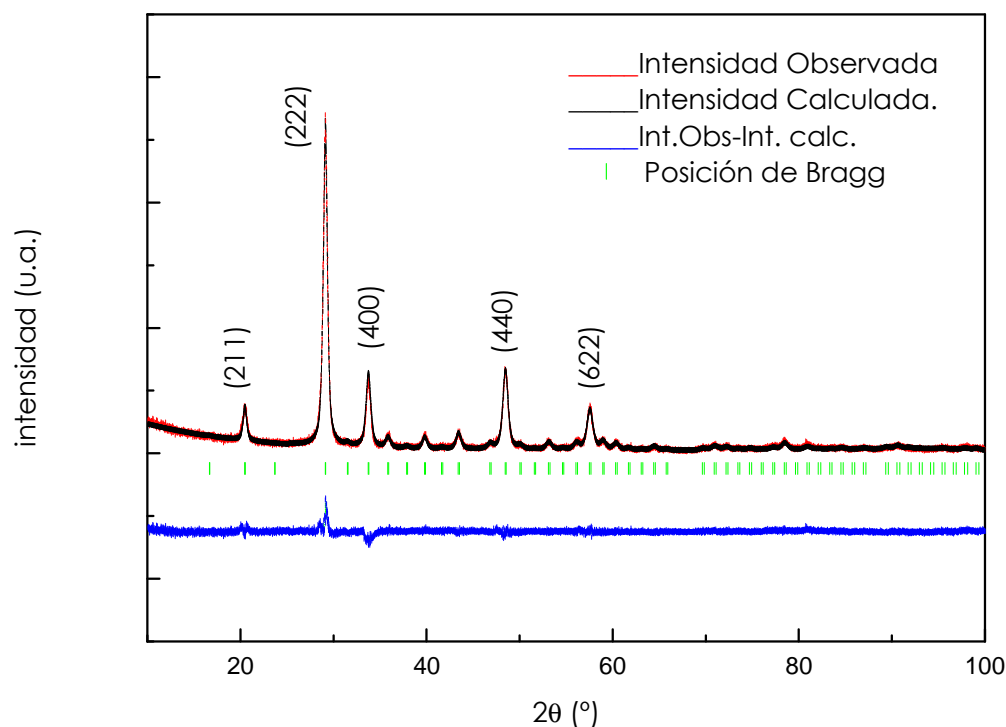


Fig 89 Refinamiento rietveld realizado al patrón de difracción experimental de rayos x de la muestra $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ 1000°C/12h de acuerdo con la fase teórica propuesta (fase cúbica de simetría Ia-3).

Los resultados del ajuste rietveld para el subsistema $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ y el subsistema $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ antes y después de los tratamientos térmicos se resumen en la Tabla XXIII indicando que los valores de ajuste se encuentran dentro de los rangos aceptables para la fase cúbica de simetría Ia-3. En la misma tabla se resumen los valores de parámetro reticular obtenido para las muestras "as-prepared" y después del tratamiento térmico para las dos composiciones del sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ estudiadas en esta Tesis Doctoral.

Tabla XXIII Resultados del ajuste Rietveld para los subsistemas $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ y $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ antes y después de los tratamientos térmicos.

Subsistema	Temperatura	Fase	Parámetro reticular Å	Rb	Rf	Rp	Rwp	χ^2
$Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$	"as-prepared"(900°)	la-3	10.6111(1)	2.67	2.74	6.77	9.35	1.24
	1000°C/12h	la-3	10.605(1)	5.02	9.43	8.52	12.3	1.55
	1100°C/12h	la-3	10.606(7)	6.73	7.58	9.53	13.7	1.69
	1200°C/12h	la-3	10.6075(5)	10.7	19.9	12.2	16.7	1.98
$Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$	"as-prepared"(900°)	la-3	10.622(1)	7.31	8.83	9.2	12.2	1.57
	1000°C/12h	la-3	10.620(2)	2.54	2.77	7.05	10.1	1.54
	1100°C/12h	la-3	10.62(3)	6.14	9.25	9.51	13.6	1.66
	1200°C/12h	la-3	10.621(4)	4.26	5.34	9.43	12.9	1.97

La variación del parámetro reticular con la temperatura y con la composición del ión Eu han sido graficados en la Fig 90. Según el ajuste rietveld, el efecto del tratamiento térmico y la incorporación del Eu se reflejan en los valores obtenidos. Es común que después del tratamiento térmico a 1000°C/12h se produzca una disminución en este parámetro el cual se incrementa ligeramente con el tratamiento a 1100°C/12 h manteniéndose muy similar a 1200°C/12h. Los datos obtenidos son ligeramente diferentes al reportado en la ficha JCPDS 43-1036 cuyo parámetro es de 10.6Å para la fase cristalina de simetría la-3.

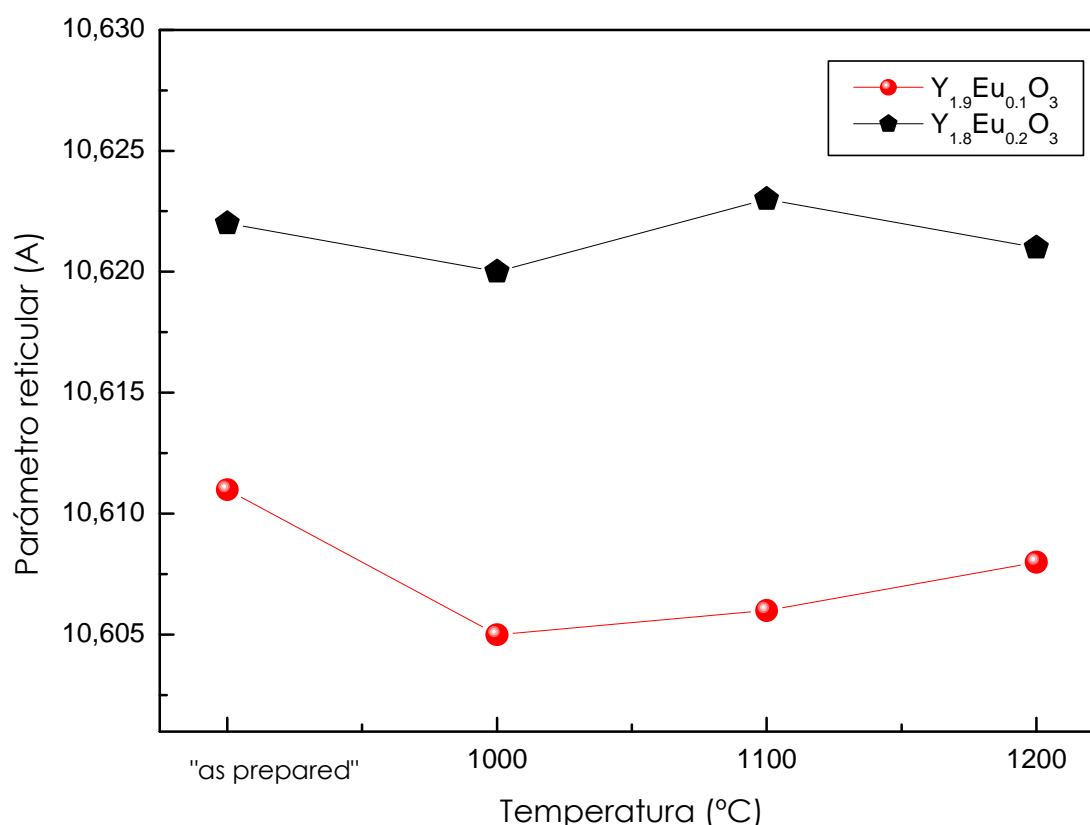


Fig 90 Evolución del parámetro reticular (determinado mediante el ajuste de Rietveld) considerando la fase cúbica de simetría Ia-3 para las muestras "as-prepared" y las tratadas térmicamente con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ con la temperatura.

III.2.2.2 Difracción de electrones y HRTEM

Los patrones de difracción de electrones de selección de área (SAEDP) junto con las imágenes de alta resolución TEM (HRTEM) han permitido confirmar la presencia de la fase cúbica de simetría Ia-3 identificada previamente mediante el estudio de los patrones de difracción de rayos X de las muestras.

Las imágenes de la Fig 91 corresponden a los patrones de difracción de electrones de anillos de la muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as-prepared" (Fig 91a) y después del tratamiento térmico a 1000°C/12h (Fig 91b) y, de la muestra $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ "as-prepared" (Fig 91c) y la muestra tratada a 1000°C/12h (Fig 91d). Las imágenes indican un material policristalino cuyos anillos coinciden con los planos cristalográficos de la fase cúbica de simetría Ia-3.

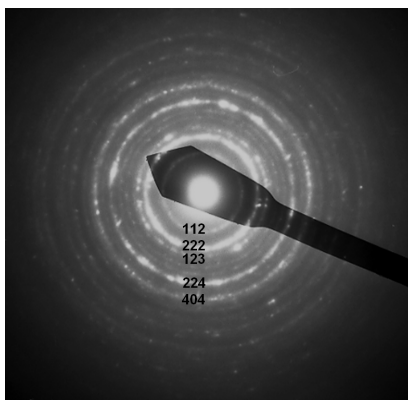
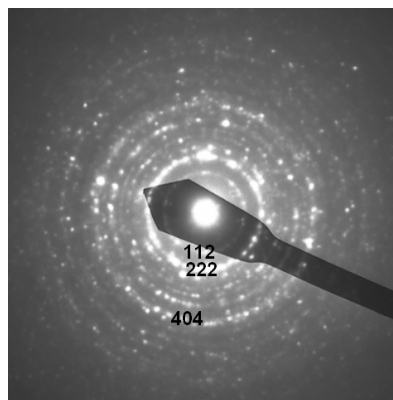
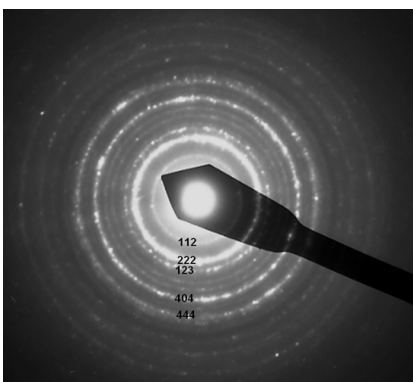
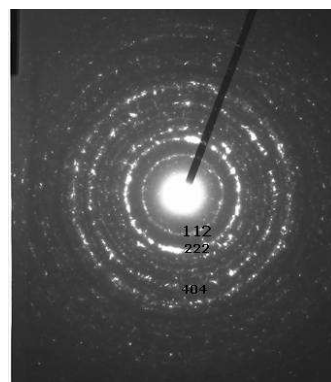
Fig 91a Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ "as prepared"Fig 91b Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3 + 1000^\circ C/12h$ Fig 91c Muestra $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ "as prepared"Fig 91d Muestra $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3 + 1000^\circ C/12h$

Fig 91 Patrones de difracción de electrones (SAED) de la fase cúbica de simetría Ia-3 Muestra $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ (a) "as-prepared". y (b), $1000^\circ C/12h$. Muestra $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ (c) "as-prepared" y (d) $1000^\circ C/12h$.

Las medidas realizadas a partir de los anillos de difracción de electrones de las muestras $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_3$ "as-prepared" y $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ "as-prepared" se resumen en la Tabla XXIV donde se comparan los resultados obtenidos con los de la ficha JCPDS: 14-1036.

A la vista de los resultados, se puede decir que se acercan bastante a los valores de la ficha JCPDS: 14-1036. A partir de ellos se ha determinado el parámetro reticular, para las muestras "as-prepared" del sistema $Y_2O_3:Eu$ cuyos valores se encuentran en el rango obtenido mediante el ajuste Fullprof¹ y que se muestran en la Fig 90.

Tabla XXIV Parámetros reticulares experimentales de las muestras "as prepared" de los sistemas Y_{1.9}Eu_{0.1}O₃ y Y_{1.8}Eu_{0.2}O₃ comparados con los valores teóricos de la ficha JCPDS 43-1036 para el Y₂O₃.

	JCPDS:43-1036	Medida Experimental Y _{1.9} Eu _{0.1} O ₃ "as-prepared"	Medida Experimental Y _{1.8} Eu _{0.2} O ₃ "as-prepared"	Índices de Miller (hkl)
GRUPO ESPACIAL	206			
PARÁMETRO RETICULAR	10,6Å	10,614Å	10,6208 Å	
ÁNGULOS CRISTALOGRAFICOS	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Distancias interplanares (Å)	D hkl (Å)			
	4,329	4,338	4,343	211
	3,061	3,061	3,066	222
	2,651	2,651	2,627	400
	1,87	1,872	1,853	440
	1,7202	1,715	1,719	611
	1,598	1,597	1,552	622
	1,5306	1,537	1,534	444

En la Fig 92 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) donde se confirma la presencia de la fase cúbica Ia-3. En ella se observa una nanopartícula de Y_{1.8}Eu_{0.2}O₃ después de un tratamiento térmico a 1100°C/12h la cual está orientada según el eje de zona [-112] y que está igualmente representada en la transformada de fourier (fft) (recuadro de la esquina superior izquierda) donde se han indexado los planos cristalográficos y en la ampliación de la misma en la Fig 93.

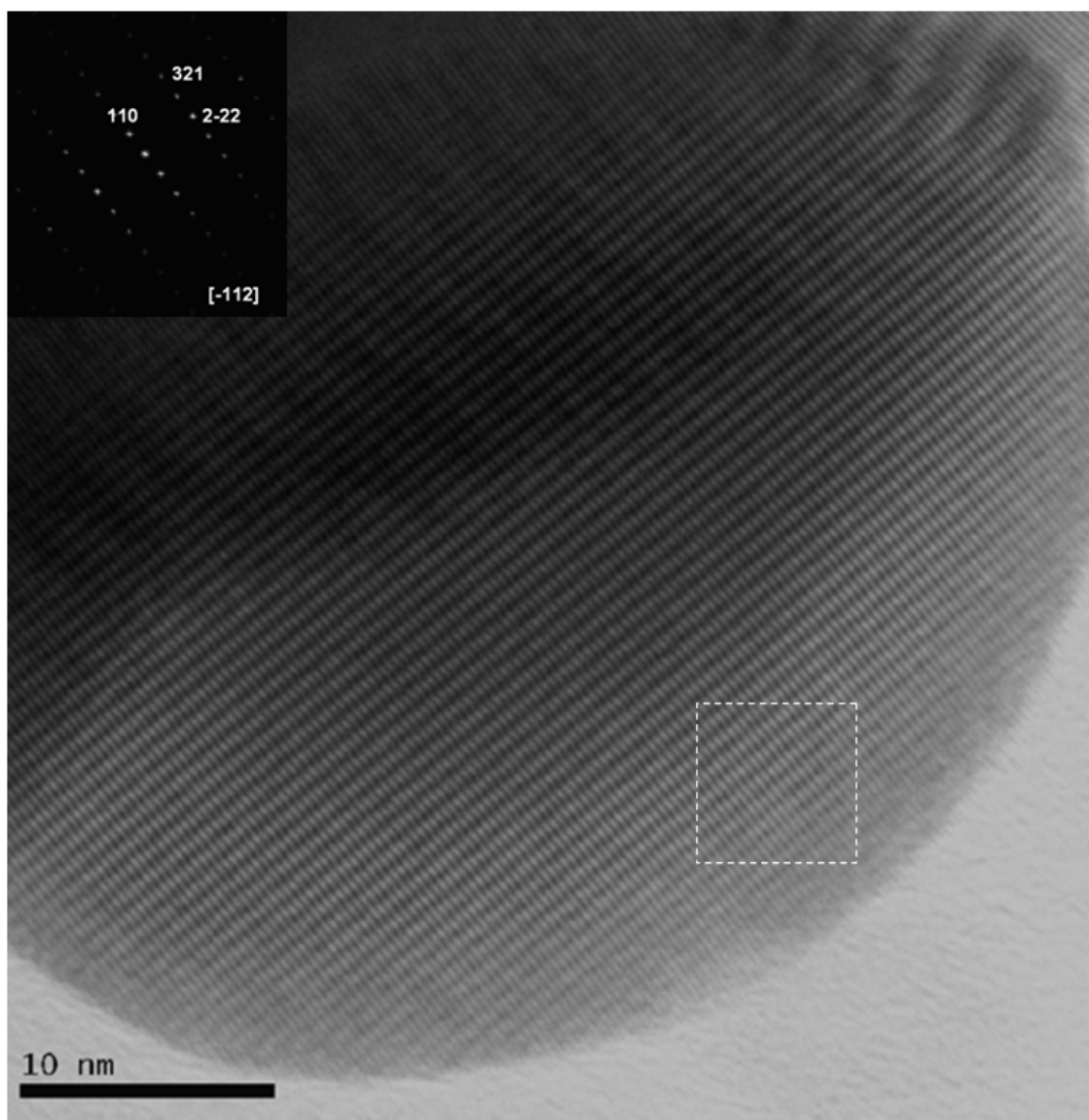


Fig 92 Imagen de alta resolución TEM de una nanopartícula $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ tratada a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$. El recuadro coincide con la transformada de fourier (izquierda) indexada según el eje de zona $[-112]$ de la fase cúbica de simetría Ia-3 .

La imagen ampliada mostrada en la Fig 93 permite resolver los planos atómicos (011) y (222) de la fase cúbica Ia-3 según la orientación $[-112]$, la cual ha sido simulada y superpuesta sobre la misma imagen indicando un foco (Δf) de 43nm y un espesor (t) de 42nm.

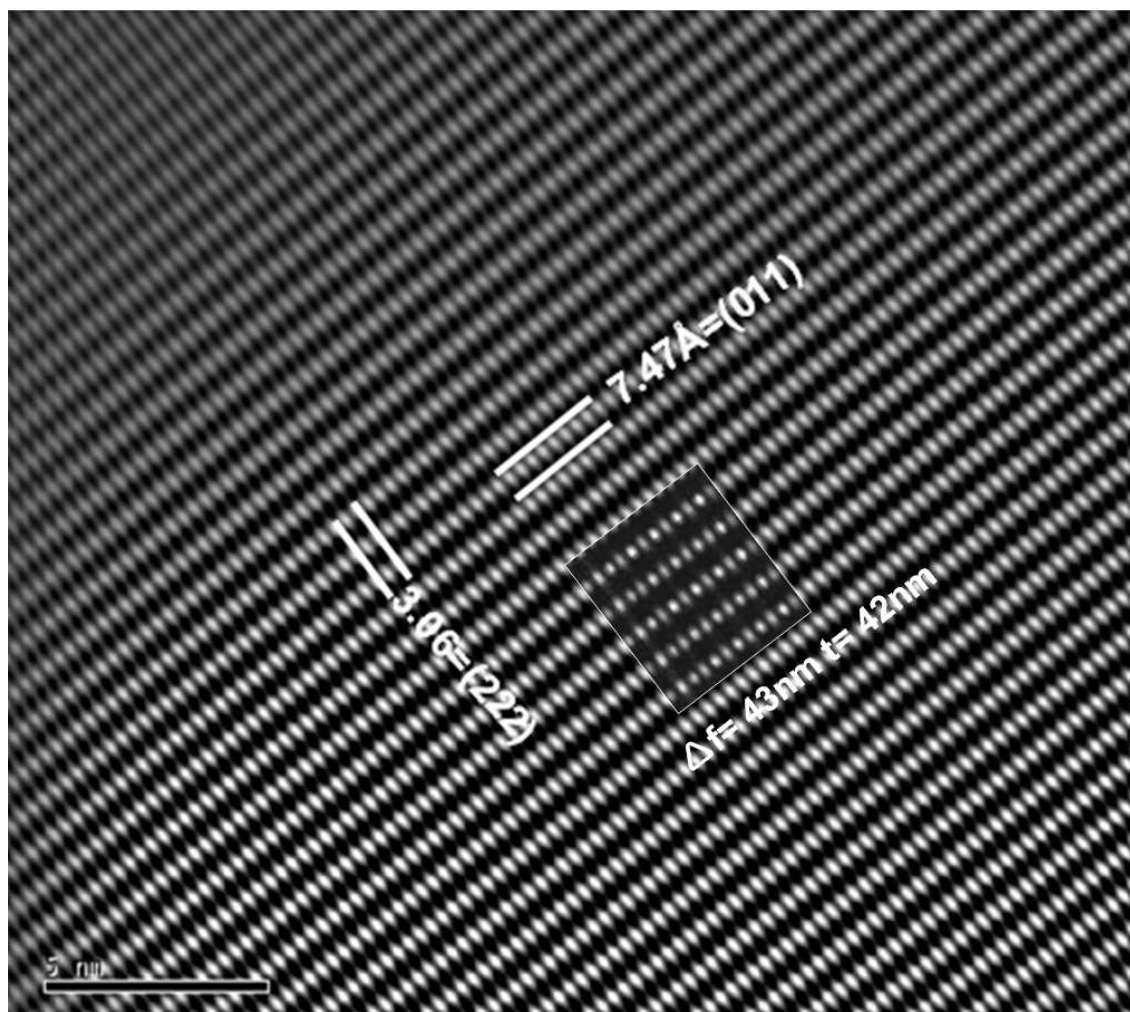


Fig 93 Imagen de HRTEM ampliada del recuadro de la Fig 92 mostrando los planos atómicos según el eje de zona $[-112]$ de la fase Ia-3. Superpuesta en el recuadro se encuentra la imagen simulada para un $\Delta f = 43 \text{ nm}$ y un $t = 42 \text{ nm}$. Cálculos basados en un microscopio electrónico Jeol JEM 4000 a 400KV.

Los cálculos de imagen realizados han permitido obtener mapas de imágenes donde se representa la imagen obtenida de acuerdo con la variación del foco (Δf) y el espesor (t) que complementan la información obtenida para el tamaño de las partículas a partir del espesor calculado.

La Fig 94 corresponde a un mapa de imágenes simuladas teniendo en cuenta las condiciones del microscopio Jeol JEM 4000 a 400KV para el eje de zona $[211]$ para un foco (Δf) variable entre 42nm y 43nm y un espesor (t) entre 42 y 43nm. En el mismo mapa se ha demarcado la zona donde las condiciones de espesor y foco se acercan a la imagen experimental de la Fig 93. Estas imágenes muestran cómo estos parámetros pueden llegar a modificar su apariencia al modificarse el contraste de las imágenes calculadas.

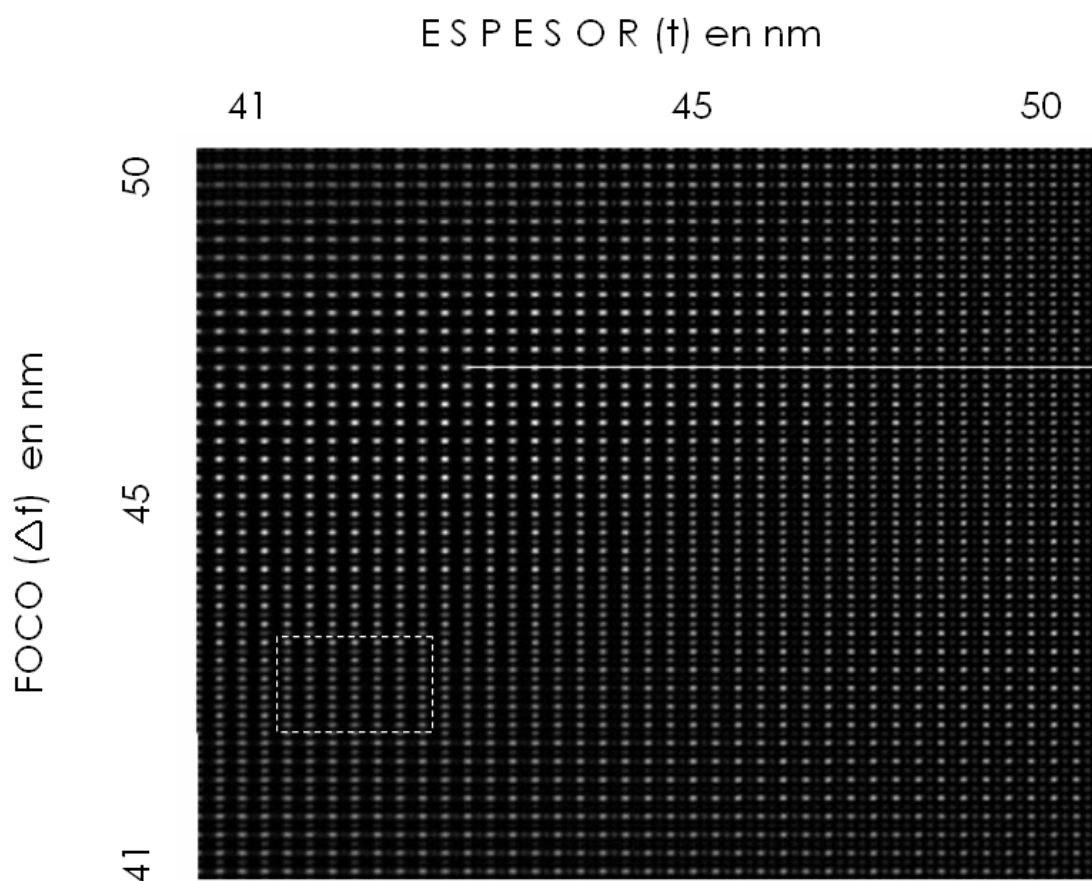


Fig 94 Mapa de imágenes simuladas del eje de zona [112] según la variación del foco (Δf) en nanómetros y el espesor (t) en nanómetros. El recuadro muestra la ubicación de las imágenes que más se acercan a la imagen experimental cuyo foco (Δf) varía entre 42nm y 43nm y el espesor (t) entre 42 y 43nm. Los cálculos están basados en microscopio Jeol JEM 4000 a 400KV.

Otros ejes de zona han sido identificados como es el caso de la Fig 95 donde una imagen HRTEM de la muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ después del tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ se encuentra orientada según la dirección [111] y en la cual se ha superpuesto la imagen calculada cuyo foco (Δf) es de 67nm y cuyo espesor (t) es de 43.88nm. La familia de planos (110) son resueltos en la imagen. A la izquierda el recuadro muestra la transformada de fourier (fft) correspondiente.

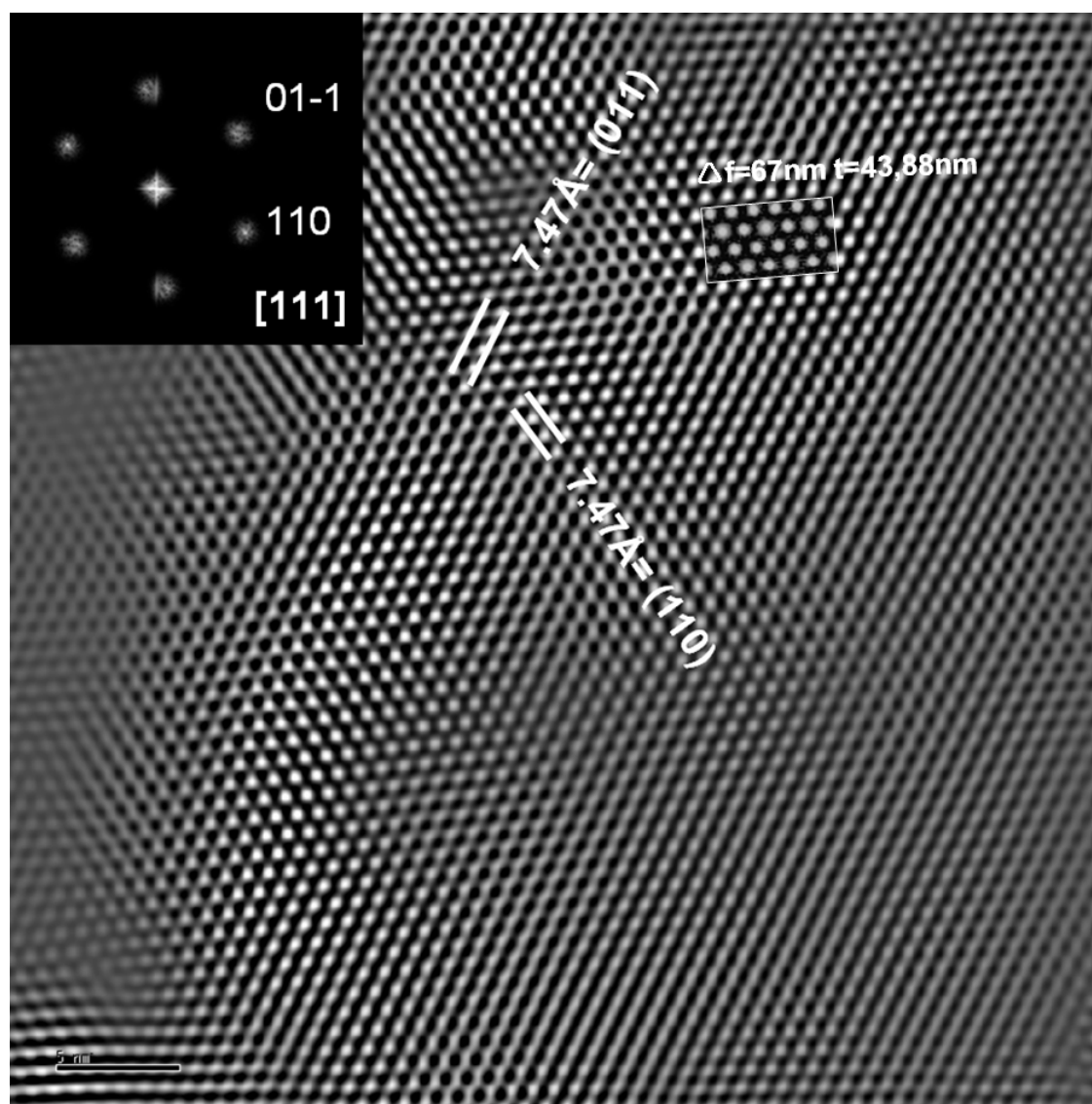


Fig 95 Imagen HRTEM de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ después de un tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$. Superpuesta se identifica la imagen calculada para un $\Delta f = 67$ y un $t = 43.88$ nm. La *fft* de la esquina superior izquierda ha sido indexada según el eje de zona $[111]$ de la fase Ia-3 .

III.2.2.3 Defectos asociados en las partículas nanoestructuradas

Se han identificado una serie de defectos asociados principalmente a la unión entre partículas y en especial, al desarrollo de los cuellos de sinterización que aparecen como consecuencia del tratamiento térmico al que son sometidas las partículas “*as-prepared*” tal y como se describe a continuación.

Las observaciones realizadas en el cuello de sinterización de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ después de un tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ de la Fig 96, correspondiente a una imagen HRTEM, muestra la dirección de los planos atómicos los cuales desarrollan defectos en la unión de

dos partículas. Las flechas indican la zona de los defectos, manifestados por la pérdida en la continuidad de los planos atómicos. En el recuadro inferior derecho se muestra la zona del cuello de sinterización y demarcada la imagen que ha sido ampliada.

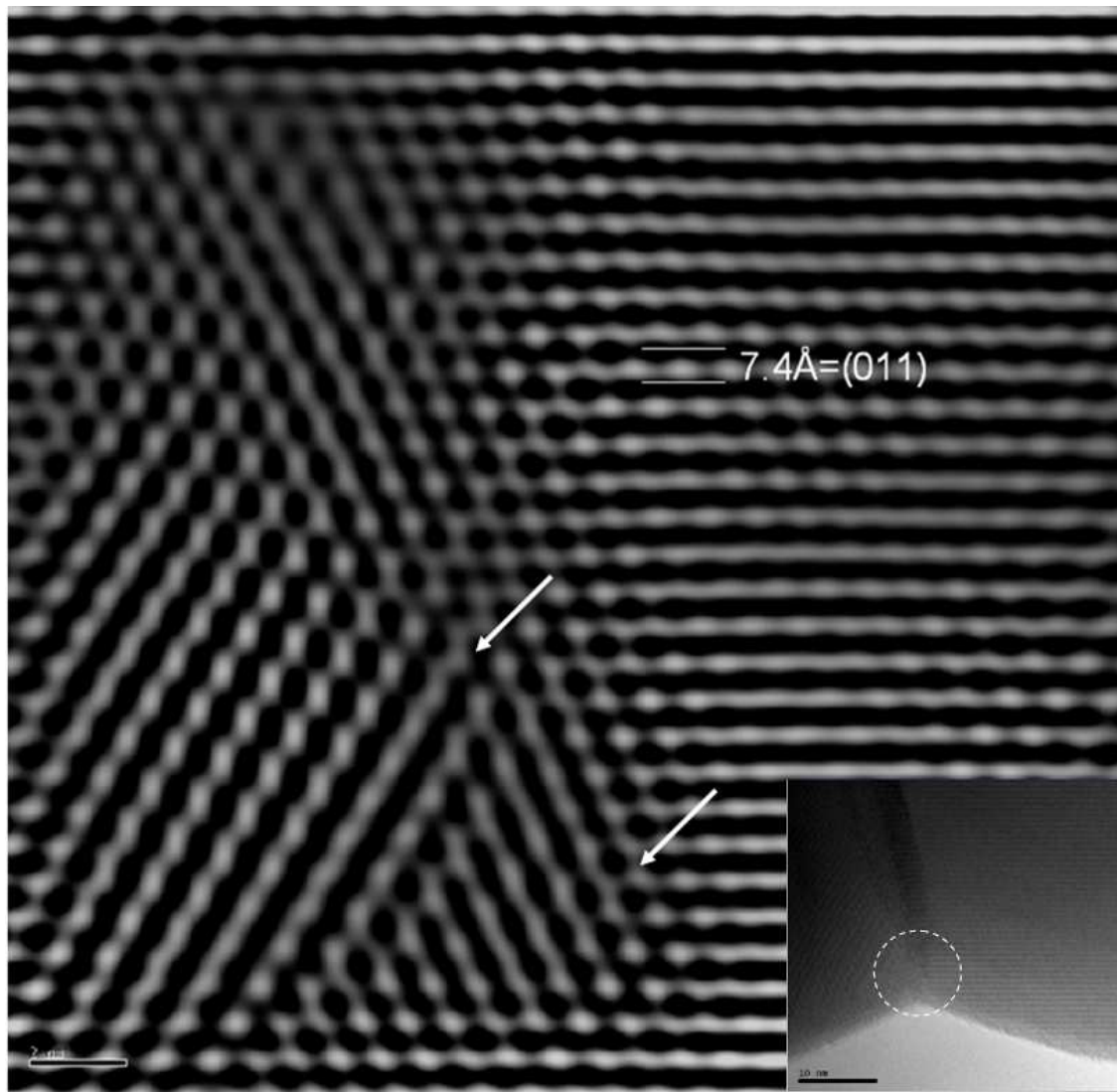


Fig 96 Imagen HRTEM de la zona del cuello de sinterización (recuadro inferior derecho) de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ después de un tratamiento térmico a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$, las flechas muestran defectos locales.

En la confluencia entre dos partículas es común la presencia de defectos, tal y como se aprecia en la Fig 97, correspondiente a una nanopartícula con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ después de un tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$. La imagen representa una imagen periódica de la red cristalina afectada localmente por un defecto que da lugar a la formación de franjas de

moiré indicadores de pequeñas desorientaciones en la red, los cuales son una ampliación de las dislocaciones que están afectando a las partículas.

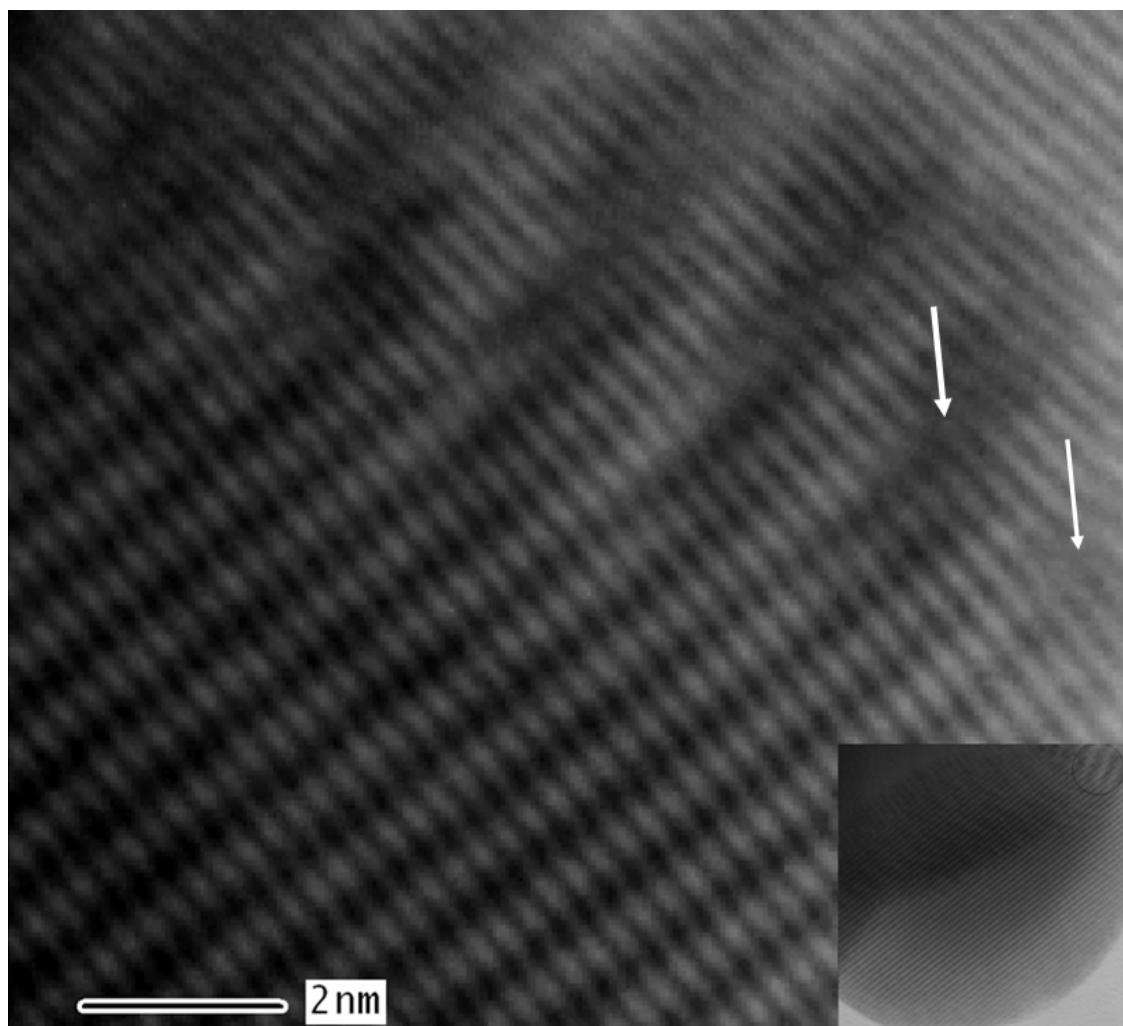


Fig 97 Imagen HRTEM mostrando un detalle de la unión entre dos partículas (recuadro inferior izquierdo) en la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ después de un tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}/12\text{h}$

III.2.3 Análisis Composicional

Los resultados del análisis químico semicuantitativo son basados en la utilización de las técnicas SEM-EDS y TEM-EDS como se resume a continuación.

III.2.3.1 SEM- Energía dispersiva de Rayos X (EDS)

La Fig 98 corresponde a una micrografía de la muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ “as-prepared” sobre la cual se han marcado los análisis realizados y los correspondientes espectros de dos de sus puntos. En la Tabla XXV se resumen los análisis de estas partículas en su zona interna y de su zona externa. Aunque se

detectan pequeñas diferencias entre ellos conservan la relación atómica esperada Y/Eu.

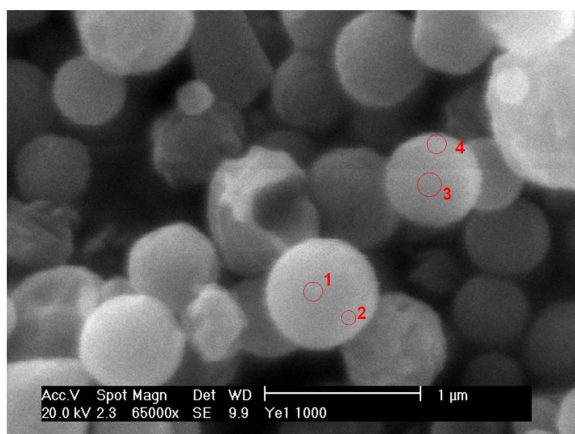


Fig 98(a) Muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as-prepared"

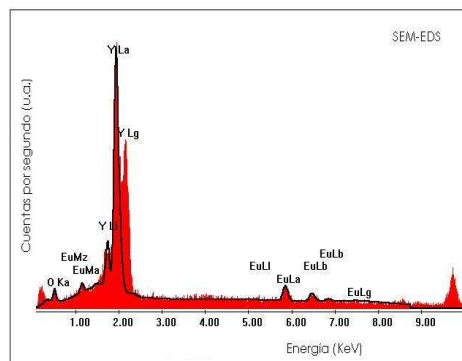


Fig 98(b) Espectro EDS obtenido en la zona 1

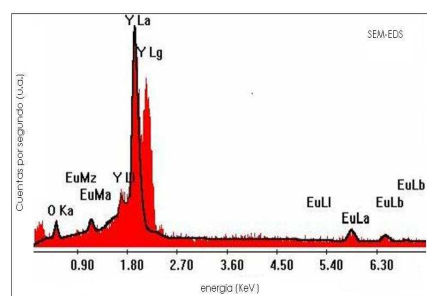


Fig 98(c) Espectro EDS obtenido en la zona 2

Fig 98 Imagen SEM de la muestra con composición nominal $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as-prepared" y Espectros EDS obtenidos para las posiciones 1 (b) y 2 (c).

Tabla XXV Resultados SEM-EDS de los análisis de las partículas de la muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ "as-prepared" mostrados en la Fig 98

Posición	Muestra	Espectro	Y% atómico	Eu% atómico	O% atómico
Parte interna	Y _{1.9} Eu _{0.1} O ₃ ("as-prepared")	Punto 1	43,49	1,42	55,09
		Punto 3	35,15	2,76	62,09
Parte Externa		Punto 2	61,4	1,51	37,09
		Punto 4	47,37	1,02	36,26

III.2.3.2 TEM - Energía dispersiva de Rayos X (EDS)

Las observaciones en campo claro TEM han permitido confirmar los resultados obtenidos mediante SEM. Los análisis semicuantitativos indican una uniformidad composicional entre las partículas respecto a la proporción Y/Eu.

En la Fig 99 se observa una imagen de la muestra $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ después de un tratamiento térmico a $1000^{\circ}C/12h$ (Fig 99a) y dos espectros de energía dispersiva de rayos X similares (Fig 99b) y (Fig 99c). En la imagen (Fig 99a) se han marcado varios puntos donde ha sido realizado análisis EDS los cuales se resumen en la Tabla XXVI.

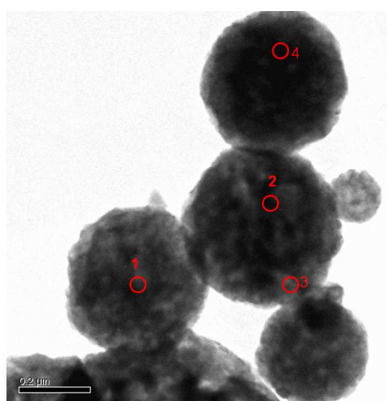


Fig 99(a) Muestra $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3 + 1000^{\circ}C/12h$

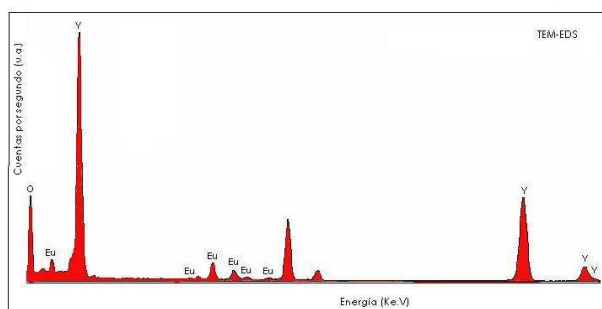


Fig 99(b) Espectro EDS obtenido zona 1

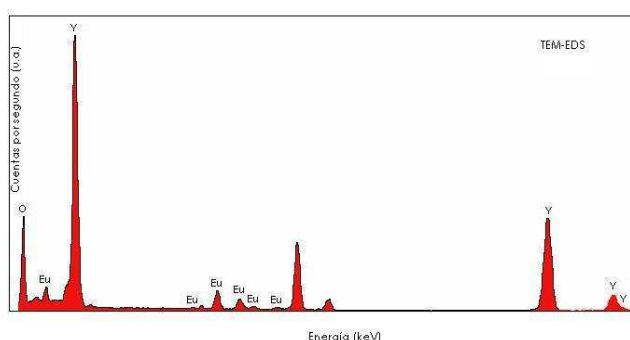


Fig 99(c) Espectro EDS obtenido zona 2

Fig 99 Imagen TEM en campo claro de la muestra con composición nominal $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ después de un tratamiento térmico a $1000^{\circ}C/12h$ (b) y (c) Análisis puntuales por EDS realizados sobre las partículas.

Tabla XXVI Resultados TEM-EDS de los análisis de las partículas de la muestra $Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$ después de un tratamiento térmico a $1000^{\circ}C/12h$ y mostrados en la Fig 99.

Posición	Muestra	Espectro	Y% atómico	Eu% atómico	O% atómico
Parte Interna	$Y_{1.8}Eu_{0.2}O_3$	Punto 1	42,74	3,76	53,49
		Punto 2	45,46	3,68	50,85
		Punto 4	36,86	3,08	60,06
Parte Externa		Punto 3	55,33	5,06	39,61

De acuerdo con los resultados, hay una cierta diferencia entre el interior de las partículas y la zona externa, similar a la observada en la muestra $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ “as-prepared” de la Fig 98 (Tabla XXV). No obstante la diferencia, la relación Y/Eu se encuentra dentro de la relación atómica prevista.

III.2.4 Propiedades Luminiscentes

Aunque la determinación de las propiedades luminiscentes de los materiales sintetizados Y/Eu no ha sido realizada, el hecho de tratarse de partículas esféricas no aglomeradas, de tamaño submicrométrico, sugieren que se trata de materiales con prometedoras propiedades luminiscentes. Diversos estudios han sido realizados con el fin de determinar las propiedades luminiscentes del $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ mediante diferentes métodos de síntesis^{3,4,5}.

Los estudios de fotoluminiscencia realizados sobre $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ sintetizado mediante reducción alcalina⁴ en los cuales se obtuvieron nanopartículas amorfas y aglomeradas, aunque difieren un poco en la morfología a las obtenidas por el método que se describe en la presente memoria, son similares en la relación Y/Eu, y en la cual se ha determinado la misma fase cúbica de simetría $1a-3$ sin la aparición de ninguna otra fase, en muestras tratadas térmicamente entre 500°C y 1000°C han concluido que la fotoluminiscencia se incrementa a medida que se incrementa la temperatura de recocido de las muestras. Las muestras inicialmente formadas a 400°C presentaban una pobre señal de fluorescencia que se incrementaba con el incremento de temperatura de los tratamientos. La luminiscencia rojo-naranja era claramente visible en luz normal al ser excitada por un espectrómetro con señales de fluorescencia.

Los estudios de fotoluminiscencia realizados sobre muestras de composición $\text{Y}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$ obtenidas por combustión de nitratos-glicina⁵ en los cuales se obtuvieron partículas de rango inferior a 200nm han identificado las emisiones de las bandas típicas $5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y $5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ en 580nm y 640nm respectivamente, correspondientes a la emisión normal del Eu^{+3} de la fase cúbica Y_2O_3 y nuevas emisiones a 613nm y 622nm las cuales interpretan como posibles fases adicionales o posiciones en $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$. Similares estudios utilizando el mismo método de combustión sólida⁶ han identificado el pico principal en el espectro de fotoluminiscencia a 612nm , sin embargo cuando el tamaño de partícula se reduce a menos de 10nm la estructura del espectro cambia bruscamente, donde las emisiones consisten de dos bandas anchas en la región

de 600-640nm y otra banda a 615nm y la misma identificada anteriormente a 622nm, lo cual interpretan como transiciones entre estados electrónicos determinados por el ambiente del activador, concluyendo que la estructura electrónica del material controla la luminiscencia y está muy relacionada con la estructura cristalina.

En la mayoría de los estudios⁷, la emisión fosforescente roja del Y₂O₃:Eu ha sido identificada y las propiedades luminiscentes son controladas en función de la forma y el tamaño de las partículas sintetizadas. Una mejora en la intensidad de la fotoluminiscencia se consigue con menor cantidad de defectos, alta cristalinidad, mayor área superficial⁸, y tratamientos térmicos posteriores⁹. Sin embargo, un estudio de fotoluminiscencia¹⁰ en el cual se analizó el comportamiento de los espectros en función del contenido de Eu, señala que aunque los espectros presentan similares características para todas las concentraciones, con la típica señal ⁵D₀-⁷F_J (J=0,1,2...) del ión Eu⁺³, la señal J=2 a 612nm se incrementó a medida que disminuía la concentración de Eu. Los autores han interpretado esto de tal manera que al incrementarse la concentración de Eu, el área de la superficie disminuye y por tanto la señal de PL, lo cual ha sido también observado en otros estudios¹¹. En referencia a la concentración en la cual se han obtenido mejores señales de PL estas se han obtenido con un 10% de la concentración de Eu¹².

III.2.5 Conclusiones Parciales

A la vista de los resultados se puede concluir que se han podido sintetizar partículas nanoestructuradas, no agregadas, homogéneas composicionalmente, huecas, con estrecha distribución de tamaño y de morfología esférica de tamaño ligeramente superior a las del sistema Gd/Eu. Como resultado de los tratamientos térmicos realizados a las muestras "*as-prepared*" se han modificado aspectos morfológicos en las partículas obteniéndose partículas no esféricas y el desarrollo de cuellos de sinterización a la temperatura de 1200°C/12h.

La presencia de la fase cristalográfica cúbica con simetría Ia-3, identificada mediante difracción de rayos-X y difracción de electrones y confirmada por técnicas de alta resolución TEM, se ha demostrado que es altamente estable tanto en las muestras "*as-prepared*" como en las obtenidas posteriormente a los tratamientos térmicos.

Las características morfológicas, estructurales y químicas de los óxidos nanoestructurados de Y dopados con Eu sintetizados mediante el método de aerosol las hacen adecuadas para ser utilizadas como materiales luminiscentes debido a su homogénea distribución de los centros dopantes en la matriz de los óxidos anfitriones, la geometría esférica de las partículas y las fases cristalinas presentes.

III.2.6 Referencias bibliográficas

¹ Rodríguez Carvajal, "FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis", *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR, Toulouse, France*, **127**, (1990).

² Wyckoff, Ralph W.G "Crystal structures", *Robert E Krieger publishing company inc. USA*, (1986).

³ Kang Y.C., Seo D.J., Park S.B., Park H.D., "Morphological and optical characteristics of Y₂O₃:Eu phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis *Japan Journal of Applied Physics*, **40**, [1], 4083-4086, (2001).

⁴ Nelson J., Brant E., Wagner M., "Nanocrystalline Y₂O₃:Eu Phosphors prepared by Alkaline reduction", *Chemical Materials* **15**, 688-693, (2003).

⁵ Wei-Wei Z., Mei X., Wei-Ping Z, Min Y., Ze-Ming Q., Shang-Da X., Garapon C., "Site-selective spectra and time resolved spectra of nanocrystalline Y₂O₃:Eu", *Chemical Physics Letters*, **376**, 318-323, (2003).

⁶ Qi Z., Shi C., "Local structure and luminescence of nanocrystalline Y₂O₃:Eu", *Applied Physics Letters*, **81**, [15], (2002).

⁷ Wan J. Wang Z., Chen X., Mu L., Qian Y., "Shape tailored photoluminescent intensity of red phosphor Y₂O₃:Eu³⁺", *Journal of Crystal Growth*, **284**, 538-543, (2005).

⁸ Kwak M., Park J., Shon S., "Synthesis and properties of luminescent Y₂O₃:Eu (15-25wt%) nanocrystals", *Solid State Communications*, **130**, 199-201, (2004).

⁹ Park J., Back N.G., Hong K., Kim C., Yoo D., Kak M., Han J., Sung J., Moon B., Seo H. Choi B., "Annealing effect on photoluminescence intensity of Eu doped Y₂O₃ nanocrystals", *Journal of Korean Society*, **47**, [2], 368-371,(2005).

¹⁰ Zhang J., Tang Z., Zhang Z., Fu W., Wang J., Lin Y., "Synthesis of nanometer Y₂O₃:Eu phosphor and its luminescence property", *Materials Science and Engineering A*, **334**, 246-249,(2002).

¹¹ Pandei A., Kumar M., Verma H.C., "Sol-gel synthesis and characterization of Eu ⁺⁺⁺/ Y₂O₃ nanophosphors by an alkoxide precursor", *Materials Chemistry and Physics*, **96**, [2-3], 2006).

¹² Pang Q. Shi. J. Liu Y., Xing S., Gong M., Xu n., "A novel approach for preparation of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles by microemulsion-microwave heating" *Journal of Materials Science and Engineering B*, **103**, 57-61, (2003).

IV Discusión general

IV.1 Sistemas $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ y $Y_{2-x}Eu_xO_3$

En esta Memoria se han presentado los resultados de la síntesis de dos sistemas de partículas nanoestructuradas sintetizados mediante la técnica de spray pirólisis en los cuales se ha evaluado la influencia de las condiciones de síntesis. Se ha estudiado la influencia del aspecto morfológico, estructural, composicional sobre las propiedades luminiscentes del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$. Ambos sistemas nanoestructurados se prepararon a partir de dos disoluciones precursoras con la misma concentración molar total (0.1M) a partir de los correspondientes nitratos hidratados $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ para el sistema $Gd_2O_3:Eu$ y $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ para el sistema $Y_2O_3:Eu$, respectivamente. Se han preparado diferentes relaciones molares, en ambos sistemas, de Gd: Eu y de Y: Eu para evaluar la influencia del contenido del ión dopante. Se han utilizado atomizadores ultrasónicos que trabajan a diferente frecuencia siendo de 2.1MHz para el sistema $Gd_2O_3:Eu$ y de 1.7MHz para el sistema $Y_2O_3:Eu$. La temperatura del horno tubular o reactor también es diferente, para el sistema $Gd_2O_3:Eu$, programándose una temperatura fija de 700°C. Para el sistema $Y_2O_3:Eu$ se empleó un horno tubular de tres zonas de calentamiento independientes (200°C/600°C/900°C).

Es evidente que las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis influyeron definitivamente en las propiedades y características de las partículas obtenidas. En primer lugar, se observa una diferencia en el tamaño de partícula secundaria entre los dos sistemas estudiados. Las partículas del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ sintetizadas a 2.1MHz tienen tamaños de partículas más uniformes, casi monodispersados y de orden nanométrico, en tanto que la del sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ generaron partículas menos uniformes y con una clara tendencia a ser más polidispersas y las cuales alcanzaron tamaños micrométricos (hasta 1.5 μm). Es posible que la temperatura del reactor pueda influir en el tamaño final de las partículas, además de la frecuencia del atomizador, pero las principales diferencias en el tamaño de partícula sólida se originan principalmente debido a la diferencia de frecuencia del atomizador ultrasónico. De acuerdo con los trabajos publicados por Lang¹, el tamaño de la gota depende de la densidad, la tensión superficial y la frecuencia del ultrasonido, y el tamaño de la partícula sólida depende a su vez, del tamaño de la gota. Teniendo en cuenta que la densidad y la tensión superficial son bastante similares entre las dos soluciones de

los sistemas estudiados, las diferencias observadas entre los sistemas es debido a la diferencia en la frecuencia de resonancia de los dos atomizadores utilizados. Estos resultados coinciden con lo propuesto por Kalvan y colaboradores² quienes sostienen que la concentración de la disolución precursora no tiene tanto impacto sobre el diámetro de la gota de aerosol como la frecuencia del atomizador, aunque señalan que hay un ligero efecto de la concentración sobre las propiedades físicas.

Los cálculos del tamaño de las gotas generadas por el aerosol, indican un tamaño superior en el sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ ($2.8\mu m$) respecto al calculado para el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ ($2.41\mu m$). Las diferencias en el tamaño medio de la gota confirman la influencia de la frecuencia del atomizador utilizado como principal factor determinante de las gotas generadas en el aerosol, teniendo en cuenta la similitud de las propiedades de la solución como son la tensión superficial y la densidad de la solución. Respecto a los cálculos del tamaño de partícula secundaria para los dos sistemas estudiados, los valores estimados revelan que este es inferior en el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ ($530nm$) respecto al sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ ($1080nm$), estos resultados eran esperados debido a que el tamaño de partícula puede ser expresado como una función del tamaño de la gota, además del efecto de la relación molar tanto de las soluciones precursoras como del compuesto. Estos valores calculados teóricamente se acercan bastante a los observados y determinados mediante técnicas de microscopía electrónica.

Uno de los factores que más influye en las propiedades de los materiales luminiscentes es la morfología y el tamaño de las partículas. Se ha demostrado que el tamaño medio de las partículas está directamente relacionado con la eficiencia de la luminiscencia³. Una morfología esférica en las partículas favorece el alto brillo y la alta resolución, además, fenómenos como la no aglomeración de las partículas nanoestructuradas y el tamaño nanométrico de estas contribuyen a mejorar las mejores señales de luminiscencia⁴. La caracterización de las partículas nanoestructuradas mediante diferentes técnicas de microscopía electrónica, como son SEM-TEM y STEM con nanotomografía ha permitido observar y diferenciar ciertas características en los sistemas estudiados y la influencia del efecto del ión Eu. Para los dos sistemas estudiados, tanto $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ como el sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ las muestras "as-prepared" y las tratadas a tratamientos térmicos a bajas temperaturas (hasta

1000°C/12h) proporcionan partículas secundarias de geometría esférica, no aglomeradas, huecas, de superficie rugosa, con estrecha distribución de tamaño de partícula y de tamaño subnanométrico⁵. La rugosidad de las partículas resulta del crecimiento cristalino inducido térmicamente, la colisión y la agregación entre *clusters*⁶. Los *clusters*, principalmente los inferiores a 20nm, con el incremento de la temperatura inducen a procesos de nucleación, cristalización, colisión y crecimiento como resultado de la precipitación del soluto y la descomposición de la cada una de las gotas de aerosol. La coalescencia de las partículas primarias, la densificación y la sinterización dependen de la temperatura del reactor y el tiempo de residencia⁷. La agregación de las partículas sólidas en estructuras en cadenas o como *clusters* resulta del incremento de la temperatura del tratamiento térmico, a la vez que la superficie de las partículas sólidas tienden a ser más lisas, indicando también una transición de fase o una reacomodación entre las partículas primarias^{8,9}. Se observa el inicio del proceso de sinterización de las partículas primarias y por lo tanto un aumento de la densificación de las partículas sólidas en aquellas que se han tratado a temperaturas de 1100°C/12h. Este fenómeno ha sido igualmente descrito por otros investigadores¹⁰. En las muestras de ambos sistemas estudiados los tratamientos a altas temperaturas producen grandes modificaciones tanto a nivel morfológico como estructural. En el caso particular del sistema Gd₂O₃:Eu, las muestras sometidas a las más altas temperaturas producen un aumento de la densificación debido a los fenómenos de la sinterización y la colisión interparticular entre las partículas secundarias. Se pueden observar en las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica, los cuellos de sinterización entre las partículas primarias y las partículas secundarias¹¹.

Mediante la técnica de nanotomografía se ha observado la morfología superficial e interna de las partículas “as-prepared”. Se ha podido caracterizar la corteza superficial, se ha medido el espesor de dicha corteza, presentando un espesor variable entre 25 y 80nm en el sistema Gd/Eu. Esto es indicativo de que existe un gradiente de concentración del soluto a nivel de cada gota durante el proceso de evaporación, secado y reacción dando lugar a la formación de partículas sólidas con alto grado de permeabilidad, capaz de remover los gases remanentes de solvente y originándose partículas huecas, en las cuales los gases retenidos no escaparon fácilmente del interior expandiendo el volumen o el

diámetro de la partícula sólida final¹². De acuerdo con Gurav et al.^{13,14} el hecho de obtener partículas nanoestructuradas huecas puede estar asociados a otros fenómenos que deben controlarse y estudiarse para la optimización del proceso, como son: la baja solubilidad de los precursores, una alta velocidad evaporación, un tamaño de gota grande. Los trabajos de Kang¹⁵, confirman que la obtención de partículas sólidas con morfología hueca está relacionada directamente con el proceso de secado, de tal manera que bajas velocidades proporcionan partículas densas y compactas. Igualmente, el desarrollo de un caparazón exterior se debe a la diferencia en tiempo entre la evaporación del solvente de la disolución precursora y el tiempo de difusión del soluto, de tal manera que el tiempo de evaporación del solvente es mucho menor que el tiempo de difusión del soluto.

Respecto a la distribución del tamaño de las partículas, es evidente como ya se ha mencionado que en el sistema Y/Eu hay una clara distribución polidispersa mayor que en el sistema Gd/Eu. Dichas diferencias están relacionadas con las diferencias de temperatura dentro del reactor (horno con tres zonas independientes de temperatura). En las muestras del sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ independientemente de la concentración del elemento dopante se ha observado una evolución de la morfología ya que las partículas pequeñas son claramente esféricas, y las de mayor tamaño tienden a desarrollar formas poliédricas. En este sistema debido a las condiciones particulares empleadas durante la síntesis, como durante la evaporación del solvente, la reacción entre los constituyentes y la precipitación del soluto en la etapa de formación de la corteza superficial es posible que aparezcan las diferencias observadas en la distribución de tamaño de partículas¹³.

En el estudio estructural de los materiales $Gd_2O_3:Eu$ y $Y_2O_3:Eu$ se han combinado tres herramientas fundamentales, la difracción de rayos X, la difracción de electrones y la microscopía electrónica de transmisión, HRTEM-HRSTEM permitiendo caracterizar las fases cristalinas formadas durante el proceso de síntesis y los posteriores tratamientos térmicos. En todas las muestras del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ como en el sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ se ha identificado la fase cúbica Ia-3 (JCPDS: 43-1014). Sin embargo, además de esta fase en el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ se identificó una segunda fase cúbica con simetría Fm-3m (37-1400) la cual aparece a la temperatura de 700°C y que podría corresponder a una

solución sólida intermedia con estructura tipo CaF_2 desordenada¹⁶. El intercambio de iones es posible debido al similar radio iónico para una coordinación octaédrica. La presencia de esta fase secundaria ha sido interpretada como una fase metaestable de baja temperatura⁶. Los resultados de los refinamientos mediante el método de rietveldt¹⁷ han permitido concluir que la proporción de esta fase es mayor en tanto que aumenta el contenido del material dopante, del mismo modo que hay un incremento en su parámetro de celda con el incremento en el contenido de Eu. Esta fase no fue identificada en las muestras del sistema $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ probablemente por haberse utilizado una temperatura del reactor a una temperatura de 900°C.

En todas las muestras “as prepared” la fase cúbica de simetría $1a\bar{3}$ formada a 700°C en el sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ registra un ligero descenso en su parámetro reticular respecto al obtenido en las muestras “as prepared” como resultado del tratamiento térmico a 800°C y un ligero incremento a medida que se aumenta la temperatura de los recocidos (desde 900-1200°C) para todas las relaciones molares estudiadas. No obstante, sus valores son siempre inferiores a los de las muestras “as prepared”. El parámetro reticular de las muestras “as-prepared” sufre un incremento a medida que se aumenta el ión Eu^{+3} llegando a pasar de valores de 10,83Å en las muestras de relación Gd/Eu:0.09/0.01 a 10,858Å en las muestras de composición nominal Gd/Eu: 0.05/0.05, indicando que con un 50% de Eu/Gd el parámetro reticular es prácticamente similar al del óxido de Eu (43-1008, $a=10,86\text{\AA}$). Tanto en los sistemas Gd/Eu como Y/Eu los parámetros de celda son mayores que los referenciado en las bases de datos como c- Gd_2O_3 (JCPDS= 431014, $a=10,81\text{\AA}$) y c- Y_2O_3 (JCPDS=43-1036, $a=10,6\text{\AA}$). Este hecho es similar al descrito durante la síntesis de partículas monodispersadas esféricas obtenidas a partir de precursores de carbonatos con fases c- Gd_2O_3 ¹⁸. Este comportamiento está asociado con los mecanismos de difusión del ión europio en la matriz de gadolinia, mediante diferentes rutas de difusión asociadas con el alto contenido de defectos en la red y dislocaciones¹⁹ típicas de los tratamientos térmicos a bajas temperaturas. Los parámetros de ajuste en general, sobre las muestras sometidas a tratamientos térmicos a 1100°C experimentan un alejamiento de los valores óptimos que indican un modelo propuesto acertado. Ello puede estar indicando la existencia de una fase cristalina adicional, como es la presencia de la fase monoclinica de simetría

C 2/m la cual no fue identificada por DRX, pero si mediante HRTEM y difracción de electrones.

La utilización de diversas técnicas de difracción de electrones ha permitido en los sistemas estudiados $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ y $Y_{2-x}Eu_xO_3$ determinar las reflexiones típicas de las fases formadas, además de confirmar la naturaleza de los materiales sintetizados, el tipo de red de Bravais y la presencia de defectos, etc... Los anillos de difracción típicos en las muestras "*as-prepared*" y las de tratamientos térmicos hasta 1000°C indican el carácter policristalino del material. En las muestras tratadas térmicamente a 1100°C y 1200°C los patrones de difracción de electrones registraron señales de monocristal, confirmando la mejora en la cristalización del material como resultado del tratamiento térmico⁵. El carácter policristalino ha sido también observado en Gd_2O_3 e Y_2O_3 sintetizados mediante técnicas de sol-gel^{20,21}. El carácter texturado de los anillos de difracción indica un alto contenido de defectos en las muestras iniciales y en las de bajas temperaturas de los tratamientos térmicos (desde 800°C/12h a 1000°C/12h), disminuyendo el contenido de defectos gradualmente con el incremento de temperatura. De igual forma, mediante la técnica de difracción de electrones de haz convergente se obtuvo información acerca de la simetría de la celda unidad de la fase principal cúbica de parámetro reticular $a=10,8\text{\AA}$. Aprovechando que los patrones de difracción de electrones dan información tridimensional a partir de la comparación entre la zona de orden cero de Laue (ZOLZ) con respecto a la primera zona de Laue (FOLZ)^{22,23,24}, se determinó el desplazamiento de las reflexiones FOLZ respecto a las ZOLZ confirmandose que la fase formada corroboraba la red de Bravais típica de esta simetría.

En las muestras del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ con una relación molar Gd:Eu=0.08:0.02, la fase minoritaria B- Gd_2O_3 monoclinica (JCPDS 43-1015) con simetría C 2/m, observada tanto en muestras tratadas térmicamente a 900°C/12h como a 1100°C/12h en cristales de tamaño inferior a 10nm, no fue identificada mediante técnicas de DRX debido a presentar un dominio cristalino o una proporción cuantitativa muy pequeña, sin embargo ha sido posible su identificación mediante la utilización de las técnicas de HRTEM y cálculo de imagen. Las pequeñas dimensiones de las partículas se acercan a un comportamiento prácticamente cinemático de tal manera que el factor de estructura (F_{hkl}^2) es prácticamente proporcional a la intensidad (I_{hkl}), y cuyos

resultados son bastante fiables²⁵, confirmándose igualmente los resultados de difracción de electrones para esta fase minoritaria. La estructura tipo C en óxidos de Gd ha sido identificada mediante difracción de rayos X en procesos hidrotermales realizados a temperaturas de 965°C/18h - 985°C/18h y presiones de 4000 lb/pulg, mientras que a 1025°C/18h han reportado en referencia al polimorfismo de los óxidos de tierras raras la coexistencia de unas fases reportadas como "B y C", y únicamente se identificó la fase tipo B a 1040°C/18h²⁶,.

Son varios los autores que han considerado la fase monoclinica como metaestable en condiciones de temperatura y presión normal, obtenida por enfriamientos rápidos a partir de altas temperaturas y bajo altas presiones²⁷. Sin embargo, un corto tiempo de residencia y una alta velocidad de calentamiento asociada a rutas de aerosol pueden favorecer la formación de la estructura monoclinica metaestable a temperaturas $\geq 1100^{\circ}\text{C}$. Observaciones similares han sido reportadas en el caso de sistemas fosforescentes $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ aunque a través de fase gas, donde la fase monoclinica fue resuelta en partículas de tamaño inferior a 10nm^{28,29}.

La transformación de fase de C a B o a A ocurre para los sesquióxidos de tierras raras con un incremento de la temperatura (esto ocurre principalmente en cationes de mayor radio iónico Dy^{+3} , Er^{+3} , Lu^{+3})³⁰. Nuevos datos de Rayos X han indicado la reversibilidad de la transición entre fases cristalinas las tierras raras tipo A, B y C y, algunas diferencias en su estabilidad. Esta transformación de fase ha sido reportada en sesquióxidos de tierras raras entre los óxidos Sm_2O_3 y Lu_2O_3 ³¹. La fase B es ordinariamente observada a alta temperatura, sin embargo la transformación está acompañada por una reducción de la simetría cristalina la cual no es fácilmente observada. La dependencia de la temperatura en el campo de estabilidad de la fase cúbica C para los sesquióxidos de tierras raras está directamente relacionada con el radio de los cationes. Los sesquióxidos de tipo C con cationes más pequeños son más estables que los cationes de sesquióxidos más grandes³².

Las observaciones de alta resolución TEM y STEM en los límites entre dominios cristalinos de las partículas primarias revelan que la intercara entre las partículas primarias presenta movimientos de rotación entre ellas, defectos estructurales tales como franjas de moiré, maclas, etc, indicando la existencia de

campos de esfuerzos²⁴. En el caso de las franjas de moiré, su aspecto es un reflejo de ampliaciones de la red cristalina³³. La nucleación de la fase monoclinica puede ser detallada por el espaciamiento λ entre las franjas de moiré, que en la mayoría de los casos coincide con el eje b de la fase monoclinica, las cuales pueden actuar como núcleos que contribuyen al crecimiento de la fase monoclinica, tal y como ha sido reportado en otros materiales nanocristalinos³⁴. La existencia de defectos parece favorecer la nucleación de la fase monoclinica dentro de la fase cúbica provocando localmente tensiones y diferencias en el parámetro reticular.

El alto contenido de defectos de las muestras "*as-prepared*" en el caso del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ podría justificar la disminución en el valor de los parámetros de ajuste obtenidos por el método rietveld, como resultado de la tensión ocasionada por diferencias en el parámetro reticular de las dos fases cúbicas presentes. Al igual, una disminución en los parámetros de ajuste en las muestras sometidas a un tratamiento térmico a 1200°C/12h podría ser indicador de la presencia de las dos fases, tanto la cúbica de simetría Ia-3 como de la monoclinica con simetría C 2/m, aunque esta no ha sido observada por DRX. Los dominios cristalinos observados en detalle en las imágenes de alta resolución, sugieren la formación de fases en forma de microdominios en los cuales predomina el orden a corto alcance, tal y como se ha observado localmente con la presencia de la fase monoclinica asociada a la fase cúbica Ia-3 y la posible nucleación de la fase monoclinica a partir de defectos estructurales, incluso en las muestras "*as-prepared*".

Las propiedades luminiscentes del óxido de Gadolinio deben su efectividad a la incorporación del ión Eu^{+3} de manera homogénea en la matriz de gadolinia, exhibiendo catodoluminiscencia y acción laser^{15,18}. Los estudios de termoluminiscencia y radioluminiscencia no sólo han permitido confirmar la acción del Eu^{+3} como elemento dopante sobre las propiedades funcionales del material, sino que también, han facilitado la interpretación de las fases presentes de acuerdo al comportamiento de sus espectros, debido a su sensibilidad a los efectos de los tratamientos térmicos y a la presencia de defectos asociados. En la presente memoria se ha podido relacionar los cambios de concentración del Eu^{+3} , su respuesta ante defectos intrínsecos del material y los efectos del

recocido con la respuesta de las señales de luminiscencia, incluyendo radioluminiscencia (RL) y termoluminiscencia (TL).

En los espectros de RL se han identificado las típicas emisiones de las bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) correspondientes a la emisión normal del rojo del Eu^{+3} manifestados en la presencia de varios dominantes máximos de emisión a 610nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 624nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) y 697nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) confirmando que los iones de Eu han ocupado las posiciones de red del Gd^{6+} . A la vez, podrían estar indicando las señales relacionadas con las fases cristalinas identificadas, similares a las descritas para la fase cúbica Ia-3 , donde la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a 610nm es debida a la simetría $C_2^{35,36}$ para el Eu^{+3} incorporado en la matriz de gadolinia. La señal $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ podría ser atribuida a la fase Fm-3m a 624 nm de acuerdo con lo reportado por varios autores^{16, 6} que lo asocian con la fase desordenada CaF_2 (Fm-3m) puesto que ésta desaparece con los tratamientos térmicos, al igual que aumenta la banda correspondiente a la fase cúbica mayoritaria a 612nm.

Las diferencias en la luminiscencia entre las muestras “as-prepared” y las tratadas térmicamente confirman los cambios en la estructura cristalina de la gadolinia, es decir la presencia de dos fases cúbicas en “as-prepared” y sólo la fase Ia-3 posterior al recocido⁹. Los resultados también indican que la intensidad de la emisión se incrementó notoriamente con el tratamiento térmico (~ 1000 veces) como lo muestran los resultados de las muestras tratadas térmicamente a 1200°C/12h, como consecuencia del mayor número de iones Eu que difunden y ocupan posiciones reticulares del anfitrión, resultando más efectiva la interacción entre centros activadores y mejorando las propiedades fosforescentes finales¹⁶. La forma ancha de la curva del espectro en las muestras “as-prepared” puede estar relacionada con la alta presencia de defectos y dislocaciones tal y como se ha observado mediante técnicas de microscopía, similar a lo reportado en medidas de luminiscencia de películas de Gd_2O_3 obtenidas por el método de sol gel a 400°C³⁷. A la vez, la presencia de la fase metaestable de simetría monoclinica a 1100°C puede ser la responsable del ensanchamiento de las líneas de luminiscencia como resultado de la presencia de Eu^{+3} en una matriz de óxido de gadolinio localmente desordenada⁹.

Los resultados de TL son sensibles a los efectos de los tratamientos térmicos y concentración de defectos, lo que se ha observado en la pobre o casi nula señal de las muestras “as-prepared” y que en las muestras sometidas a

tratamientos térmicos presentan bandas fuertes en la región de emisión del rojo. Así bien, en los espectros de tratamientos a 1000°C la emisión es mayor en las muestras con mayor contenido de dopante (8:2). La débil señal en las muestras “as-prepared” es debida al alto contenido de defectos, los cuales minimizan la luminiscencia⁹.

La presencia de franjas de moiré en muestras con bajos tratamientos térmicos asociadas a dislocaciones está indicando desarreglos locales de la red indicando defectos que afectan tanto al interior de los granos como a los límites entre dominios cristalinos. Estas imperfecciones y desorientaciones sugieren tensiones en la red cristalina, lo cual indica que los defectos están modificando su periodicidad y podrían explicar la disminución en el parámetro de red entre las muestras “as-prepared” de Gd/Eu y las de tratamientos térmicos a 800°C, aunque a 900°C se consigue un mejor ordenamiento en la orientación de las franjas atómicas y una disminución de los defectos. La difusión del europio a lo largo de la matriz de gadolinia se facilita por las áreas de dislocación como rápidos caminos para la difusión del Eu¹⁹.

Aunque la incorporación del ión Eu⁺³ en una proporción de 8:2 ha conseguido mejorar la señales de TL en Gd/Eu, es importante controlar el área superficial mediante un control total en las variables en el método de preparación, en los tratamientos térmicos y en la concentración del elemento dopante ya que diversos estudios³⁸ han demostrado que al incrementarse la concentración de Eu⁺³, el área de la superficie disminuye y por tanto la señal de PL. Estudios de luminiscencia realizados en Gd₂O₃:Eu obtenidos por el método de reacción de fase gas¹⁵, han utilizado diferentes proporciones de dopante y conseguido los valores óptimos de luminiscencia con un 10% de elemento y tratamientos a 1400°C, sin embargo los resultados aquí presentados en TL en Gd/Eu revelan que hay una mejora en la señal en relaciones (8/2) después de un tratamiento térmico a 1200°C.

La sustitución de Eu⁺³ por Y⁺³ ocasiona un incremento en el volumen de la celda unidad según aumenta la concentración³⁹ de Eu⁺³. La diferencia en el radio iónico del ytrio trivalente y el europio trivalente⁴⁰) puede contribuir a la dependencia de la luminiscencia con la concentración del elemento dopante.

Los resultados de RL han demostrado que sus señales corresponden con la típica señal de la fase cúbica, no obstante, la contribución de la fase

monoclínica a la luminiscencia podría eventualmente estar contribuyendo a la luminiscencia en tratamientos a temperaturas superiores a 1100°C. Experimentos realizados en síntesis mediante FSP en YGd:Eu⁴¹ ha resultado en señales mucho más bajas en intensidad provenientes de la fase monoclínica respecto a la fase cúbica, por lo que la presencia de esta fase metaestable disminuye la calidad de la fosforescencia.

Las medidas de tiempo de vida han indicado que al incrementarse la concentración del centro luminiscente en el sistema Gd_{2-x}Eu_xO₃ se produce una disminución de las propiedades. De acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores, se comprueba que el tiempo de vida media decae con el incremento en la concentración del ión Eu⁺³⁴².

Los estudios de tamaño de dominio cristalino basados en los datos de DRX han revelado un incremento en el tamaño a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico. Estos resultados han sido confirmados mediante HRTEM y HRSTEM en Gd/Eu y en HRTEM en Y/Eu y con los cuales se puede comprobar una mejora en la cristalinidad con los tratamientos isotérmicos posteriores. Varios estudios han relacionado el tamaño de dominio cristalino con la luminiscencia ⁴³ de manera que el incremento en el tamaño cristalino como resultado de los tratamientos térmicos se ve reflejado en la calidad de la señal luminiscente. Según estos estudios se ha conseguido mejorar la intensidad de la fotoluminiscencia con el tratamiento térmico consiguiéndose una menor cantidad de defectos y una alta cristalinidad^{44,45}. Sin embargo, se ha demostrado que es necesario ejercer un control morfológico y estructural para establecer el límite en el cual las medidas de luminiscencia sean las óptimas. Este límite puede establecerse alrededor de una temperatura de 1100°C/12h de tratamiento térmico para obtener materiales nonoestructurados, con alta cristalinidad y bajo contenido de defectos estructurales, cuya respuesta luminiscente sea la más adecuada.

A pesar que diversos autores han reportado que la morfología hueca y porosa de las partículas disminuye la calidad en la señal de luminiscencia ⁴¹ se ha demostrado que las partículas esféricas, nanométricas, no agregadas y con estrecha distribución del tamaño de partícula y posteriores tratamientos térmicos a 1000°C y 1100°C sintetizadas por spray pirólisis, proporcionan buenas señales y

que no obstante la aglomeración a 1200°C las señales de TL mejoran respecto a las muestras “as-prepared”.

Otro de los aspectos importantes en la obtención de materiales con buena respuesta luminiscente es que las partículas sintetizadas sean homogéneas composicionalmente^{6,9,10,15}. Los análisis mediante EDS y EFTEM-EELS permiten evaluar tanto la proporción de los elementos químicos además de la distribución tridimensional de las mismas. De igual manera, la utilización de la técnica STEM con el detector de HAADF ha permitido establecer una correspondencia entre la composición y la estructura en 3D⁴⁶.

Los detectores de EDS tanto en SEM, TEM como en STEM han permitido calcular la relación Gd/Eu e Y/Eu en cada uno de los sistemas sintetizados.

Los datos experimentales del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ reflejan que las muestras sintetizadas presentan una composición muy similar al valor teórico calculado, dentro de los valores esperados, para obtener las relaciones estequiométricas propuestas. De la misma manera, en el sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$, las muestras sintetizadas para obtener los valores teóricos estequiométricamente propuestos se acercan bastante a lo esperado.

Las pequeñas diferencias en la relación Y/Eu dentro del sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ que fueron observadas entre el núcleo de las partículas y la corteza de las mismas pueden indicar una diferenciación en el momento de la precipitación del soluto dentro de la misma partícula. Similares diferencias han sido encontradas en el sistema Gd/Eu sintetizados en reactores de *hot wall* mediante ultrasonido a 2.1MHz¹⁶. No obstante a pesar de esta diferencia, las partículas en promedio conservan la relación Y/Eu esperada según las concentraciones de las disoluciones precursoras preparadas.

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) es el método tradicional más utilizado, sin embargo ciertas limitaciones pueden ser superadas con el uso de la espectroscopia de pérdida de energía de electrones EELS según la cual se puede obtener información a escala espacial subnanométrica y en especial obtener información de los límites de grano⁴⁷. La distribución del Eu dentro de la matriz de Gadolinia observada en el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ mediante EFTEM-EELS indica homogeneidad de los elementos a lo largo de las partículas evaluadas¹⁹, de la misma manera que se corrobora la presencia de porosidad interna en las partículas en las muestras a bajos tratamientos térmicos.

La utilización de espectroscopia EELS en elementos de tierras raras se ha concentrado en la transición bipolar de los electrones 3d a los estados vacíos 4f, ($3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^9 4f^{n+1}$), comúnmente conocida como transición M_4/M_5 ($M_5: 3d_{5/2} \rightarrow 4f_{7/2}$, $M_4: 3d_{3/2} \rightarrow 4f_{5/2}$) con la cual es posible conocer el estado de oxidación^{48,49,50}. Son pocos los trabajos realizados hasta el momento en Gd_2O_3 , de los cuales Manoubi y Colliex⁵⁰ realizan un estudio cuantitativo de los bordes M_{45} por espectroscopia por pérdida de energía de electrones en óxidos de tierras raras. Los resultados obtenidos en esta memoria por espectroscopia EELS en la región ELNES de la zona de Gd y Eu son similares a los de las tierras raras, con bordes de señal intensa en M_4 y M_5 . En las regiones de intensidad $\sim 1185\text{eV}$ y $\sim 1217\text{eV}$ hay dos picos muy intensos correspondientes a la región de Gd en la capa M_5 y M_4 respectivamente y un segundo pico con menor intensidad en la región del Eu en M_5 ($\sim 1131\text{eV}$) y M_4 ($\sim 1163\text{eV}$) confirmando la presencia de ambos elementos previamente mapeados por EFTEM. Basados en la comparación de las intensidades M_4/M_5 en los espectros realizados en Gd/Eu 0.09/0.01 y 0.08/0.02 se calculó una relación M_4/M_5 de 0.83 para el Gd y M_4/M_5 de 0.9 para el Eu cuyos valores indican que se encuentran en el rango determinado para un estado de oxidación del +3 reportado en estudios de tierras raras⁵⁰ tanto del Gd como del Eu⁸ y que no hay ningún desplazamiento que indique un cambio en el estado de oxidación después del tratamiento térmico o como resultado del incremento en la incorporación del ión Eu.

De esta manera, la combinación de las técnicas espectroscópicas y de luminiscencia ha permitido determinar la incorporación del Eu en la matriz de gadolinia, el estado de oxidación +3 del Eu y del Gd (+3). A la vez que la integración de los resultados de técnicas de alta resolución TEM y STEM, DRX y luminiscencia han contribuido a la determinación de las fases cristalinas presentes en los dos sistemas. La combinación de HRSTEM con nanotomografía y EFTEM-EELS han permitido conseguir información 3D fundamental para entender el proceso de síntesis mediante la técnica de aerosol.

IV.2 Referencias bibliográficas

¹Lang R. "Ultrasonic atomization of liquids", *Journal of Acoustic Society of America*, **34** [68], (1962)

² Pingali K., Rockstraw D., Deng S. "Silver nanoparticles from ultrasonic spray pyrolysis of aqueous silver nitrate", *Aerosol Science and technology*, **39**, 1010-1014, (2005).

³ Lin K.M., Li Y.Y., "Luminescent properties and characterization of one dimensional $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor nano-wire for field emission application" *Nanotechnology*, **17**, 4048-4052, (2006).

⁴ Park S.B., Kang Y.C., Lenggoro I.W., Okuyama K., "Preparation of $Y_2O_3:Eu$ phosphor without post treatment by gas reaction", *Journal of Aerosol Science*, **29** [1], 5909-5910, (1998).

⁵ Rabanal M.E., Gómez L., Khalifa A., Mancic L., Milosevic O., " $Gd_2O_3:Eu$ System: Structural study of the influence of luminiscence center concentration", *Materials Science Forum*, **534-536**, 1393-1396, (2007).

⁶ Milosevic O. Mancic L. Rabanal M.E. Torralba J.M. Yang B.R. Townsend P. "Structural and luminiscence properties of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ phosphor particles synthesized via aerosol", *Journal of Electrochemical Society*, **152**, [9], 707-713, (2005).

⁷ Milosevic O., Mancic L., Rabanal M.E., Gómez L., Torralba J.M., "Nanoscale particle processing through aerosol routes" *Characterization and control of interfaces for high quality advanced materials II*, *Ceramic Transactions*, **198**, 345-352, (2007).

⁸ Gómez L.S., Rabanal M.E., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O., "Structural and morphological study of nanoceramics prepared by spray pyrolysis", *Characterization and control of interfaces for high quality advanced materials II*, *Ceramic Transactions*, **198**, 193-197, (2007).

⁹ Wang Y., Milosevic O., Gómez L., Rabanal M.E., Torralba J.M., Yang B., Townsend P.D. "Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide", *Journal of Physics Condensed Matter* **18**, 9257-9272, (2006).

¹⁰ Milosevic O., Mancic L., Jordovic B., Maric R., Ohara S., Fukui T., "Processing of Gd₂O₃: Eu phosphor particles through aerosol route", *Journal of Materials Processing Technology* **143-144**, 501-505, (2003).

¹¹ Gómez L.S., Rabanal M.E., Sourty E., Freitag B., Milosevic O. "HRSTEM and nanotomography in rare earth oxides nanoparticles for luminescent applications". *Proceedings of 9th interamerican electron microscopy congress*, Peru, (2007).

¹² Messing G., Zhang S.Ch., Jayanthi G., "Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis", *Journal of American Ceramic Society*, **76**, [11], 2707-2726, (1993).

¹³ Gurav A., Kodas T., Pluym T., Xiong Yun., "Aerosol processing of Materials", *Aerosol Science and Technology* **19**, 411-452, (1993).

¹⁴ Okuyama K., Lenggoro I. W., "Preparation of nanoparticles via spray route", *Chemical Engineering Science*, **58**, 537-547, (2003).

¹⁵ Kang Y. C., Park S.B., Lenggoro I.W., Okuyama K., "Gd₂O₃:Eu phosphor particles with sphericity, submicron size and nonaggregation characteristics", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 379-384, (1999).

¹⁶ Rabanal M.E., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O., "Síntesis y evaluación de las propiedades de nanopartículas de Gd₂O₃ dopadas con centros luminiscentes de Eu mediante spray pirólisis", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **45**, [2], 103-108, (2006).

¹⁷ Rodríguez Carvajal, "FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis", *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR, Toulouse, France*, **127**, (1990)

¹⁸ Pires A.M., Davolos M.R., Paiva-Santos C., Berwerth E., Flor J., "New X ray powder diffraction data and rietveld refinement for Gd₂O₃ monodispersed fine spherical particles", *Journal of Solid State chemistry*, **171**, 420-423, (2003).

¹⁹ Rabanal M.E., Gómez L.S., Khalifa A., Torralba J.M., Mancic L., Milosevic O., "Structural properties of europia doped gadolinia synthesised through aerosol", *Journal of European Ceramic Society*, **27**, 4325-4328, (2007).

²⁰ Luyer C.Le., García Murillo A., Bernstein E., Mugnier J., "Waveguide raman spectroscopy of sol-gel Gd₂O₃ thin films", *Journal of Raman Spectroscopy*, **34**, 234-239, (2003).

²¹ Guo H., Yang X., Xiao T., Zhang W., Lou L., Mugnier J., "Structure and optical properties of sol-gel derived Gd₂O₃ waveguide films", *Applied surface Science*, **230**, 215-221, (2004).

²² Morniroli J.P., Steeds J.W., "Microdiffraction as a tool for crystal structure identification and determination", *Ultramicroscopy* **45**, 219-239, (1992).

²³ Vijayalakshmi M., Saroja S., Mythili R., "Convergent beam electron diffraction- A novel technique for materials characterisation at sub-microscopic levels", *Academy Proceedings in Engineering Science* **28**, [3- 4], 763-782, (2003).

²⁴ Williams D., Carter C.B., "Transmission electron Microscopy: a textbook for materials science", *Plenum Publishing Corporation* (1996).

²⁵ Dourset D., Hovmoller S., Sou S., "Electron crystallography" *Proceedings of the NATO advanced study institute Erice* (1997).

²⁶ Shafer M.W., Rustum R., "Rare Earth polymorphism and phase equilibria in rare earth oxide-water systems", *Journal of the American Ceramic Society*, **42** [11], 563-570, (1959).

²⁷ Tissue B. M., Yuan H.B., "Structure, particle size and annealing of gas-phase condensed Eu³⁺.Y₂O₃ nanophosphors", *Journal of Solid State Chemistry*, **171**, 12-18, (2003).

²⁸ Dosev D., Guo B., Kennedy I.M., "Photoluminescence of Eu³⁺:Y₂O₃ as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis", *Aerosol Science*, **37**, 402-412, (2006).

- ²⁹ Camenzind A., Strobel R., Pratsinis E., "Cubic and Monoclinic $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles by one step flame spray pyrolysis", *Chemistry and Physics Letter*, **415**, 193-197, (2005).
- ³⁰ Tang M., Lu P., Valdez J.A., Sickafus K. E., "Ion irradiation induced phase transformation in rare earth sesquioxides Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 ", *Journal of Applied Physics*, **99**, 0635141- 0635147, (2006).
- ³¹ Hoekstra H.R., Gingerich K.A., "High-Pressure B-Type Polymorphs of Some Rare-Earth Sesquioxides", *Science*, **146**, 1163, (1964).
- ³² Gschneider E K. A., Eyring L. "Handbook on the physics and chemistry of rare earths" , *North Holland publishers*, **3**, 337, (1979)
- ³³ Yacamán M.J., Reyes J., "Microscopía electrónica, una visión del microcosmos". *Consejo nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de cultura económica*, México, 141, (1995).
- ³⁴ Penn R., Banfield J., "Oriented attachment and growth, twining, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO_2 ", *American Mineralogist*, **83**, 1077-1082, (1998).
- ³⁵ Igarashi T., Ihara M., Kusunoki T., Ohno K., "Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ phosphor", *Applied physics letters*, **76** [12], 1549-1551, (2000).
- ³⁶ Williams D.K., Yuan H., Tissue B.M., "Size dependence of the luminescence spectra and $\text{Eu}^{3+}\text{:Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals", *Journal of Luminescence*, **83-84**, 297-301, (1999).
- ³⁷ Hai G., Teng X., Xudong Y., Weiping Z., Liren L., Min Y., Mugnier J., "Structure and waveguide properties of sol-gel derived Gd_2O_3 films", *Journal of Rare Earths*, **27** [1], 27-30, (2004).
- ³⁸ Pramond K. S., Jilavi M.H., Nass R., Schmidt H., "Tailoring the particle size from $\mu\text{m} \rightarrow \text{nm}$ scale by using a surface modifier and their size effect on the fluorescence properties of europium doped yttria", *Journal of Luminiscence* **82**, 187-192, (1999).

³⁹ Nazarov M.V., Kang J.H., Jeon D.Y., Popovici E.J., Muresan L., Tsukerblat B.S., "Lattice parameter and luminescence properties of europium activated yttrium oxide" , *Solid State Communications* **133**, 183-186, (2005).

⁴⁰ Shannon R. D. and Prewitt C.T., "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Crystallographica*, **B25**, 925 (1969).

⁴¹ Seo D.J., Kang Y.C., Park S.B., "The synthesis of $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu$ phosphor particles by flame spray pyrolysis with LiCl flux", *Applied Physics A*, **77**, 659-663, (2003).

⁴² Buijs M., Meyerink A., Blasse G., "Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and Eu_2O_3 ", *Journal o Luminescence*, **37**, 9-20, (1987).

⁴³ Jung K.Y., Lee C., Kang Y., "Effect of surface area and crystallite size on luminescent intensity of $Y_2O_3:Eu$ phosphor prepared by spray pirolysis", *Materials letters*, **59**, [19-20], 2451-2456, (2005).

⁴⁴ Kwak M., Park J., Shon S. "Synthesis and properties of luminescent $Y_2O_3:Eu$ (15-25wt%) nanocrystals", *Solid State Communications* **130**, 199-201, (2004).

⁴⁵ Park J., Back N.G., Hong K., Kim C., Yoo D., Kak M., Han J., Sung J., Moon B., Seo H., Choi B., "Annealing effect on photoluminescence intensity of Eu doped Y_2O_3 nanocrystals", *Journal of Korean Society* **47**[2s], 368-371, (2005).

⁴⁶ Midgley P.A., "Tomography using transmission electron microscopy, in Hand Book of Microscopy for nanotechnology", *Kluwer academic publisher*, 600-625, (2005).

⁴⁷ Buseck P.R., Garvie A.J., "Electron energy-loss spectroscopy for probing grain boundaries", *Eleventh annual V.M. Goldschmidt Conference*, 3613, (2001).

⁴⁸ Fortner J.A, Back E.C., "The chemistry of the Light rare-earth elements as determined by electron energy loss spectroscopy", *Applied Physics Letters*, **68**, 26, (1996).

⁴⁹ Egerton R.F., "Electron Energy-loss in the Electron Microscope", *Plenum Press, New York*, (1996).

⁵⁰ Manoubi T., Colliex C., "Quantitative electron energy loss spectroscopy on M45 edges in rare earth oxides", *Journal of electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **50**, 1-18, (1990).

V Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados en esta memoria de Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de los óxidos de Gadolinio dopados con Eu y los óxidos de Ytrio dopados con Eu, exponiendo a continuación las siguientes conclusiones:

- ❖ La técnica de síntesis por spray pirólisis ha demostrado su eficacia en la obtención de partículas nanoestructuradas, no agregadas y homogéneas composicionalmente respecto a los precursores.
- ❖ Las técnicas de caracterización empleadas (SEM-FESEM-TEM) han podido determinar una morfología esférica de las partículas, con estrecha distribución de tamaño de partícula para las muestras “*as-prepared*” obtenidas en los dos sistemas estudiados. El efecto de los tratamientos térmicos aplicados sobre las muestras “*as prepared*” ha conseguido modificar la morfología de las partículas, con el desarrollo de cuellos de sinterización y a mayores temperaturas el comienzo de la cohesión física entre las partículas con la formación de una red tridimensional rígida de aspecto poliédrico.
- ❖ La técnica de nanotomografía por STEM ha permitido obtener información 3D fundamental para entender el proceso de síntesis mediante la técnica de aerosol. Se ha comprobado la morfología hueca y porosa de las partículas “*as prepared*” del sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$, la cual se modifica por efecto de los tratamientos térmicos dando paso a una mayor densificación del material con pérdida de la porosidad.
- ❖ Los datos estadísticos revelan que el efecto de los tratamientos térmicos influye sobre la distribución de los tamaños de partículas. El análisis estadístico de las muestras del sistema $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ indica que hay un incremento en el tamaño de las partículas secundarias que pasan de tener tamaños desde 140nm en las muestras “*as prepared*” a tamaños promedio de 550nm en las muestras sometidas a tratamiento térmico a 1200°C/12h. El comportamiento del tamaño de partícula secundaria es similar independientemente del contenido molar de elemento dopante.
- ❖ Las técnicas de HRTEM y HRSTEM han permitido la identificación de los dominios cristalinos y las partículas primarias en el sistema

Gd_{2-x}Eu_xO₃. Se ha evaluado el tamaño de las partículas primarias. Se han determinado y medido los dominios cristalinos y las características de los límites entre dominios cristalinos. Es común en todos los subsistemas que como resultado de la temperatura las partículas primarias tiendan a unirse entre sí hasta formar partículas secundarias. Los resultados de la determinación del TDC mediante difracción de rayos X determinan que hay una tendencia al aumento en el TDC con la temperatura (desde 10 hasta 60nm) siendo común para todos los subsistemas estudiados.

- ❖ En el sistema Gd_{2-x}Eu_xO₃ se ha identificado la presencia de la fase cristalográfica cúbica con simetría Ia-3, la cual fue identificada mediante difracción de rayos-X y difracción de electrones, y comprobada mediante técnicas de alta resolución TEM y STEM. Adicionalmente, se ha identificado en las muestras “as-prepared” la fase cúbica de simetría Fm-3m, la cual desaparece con el tratamiento térmico a 800°C/12h. La presencia de una fase monoclinica metaestable ha sido identificada mediante técnicas de alta resolución TEM a temperaturas de 900° y 1100°C/12h.
- ❖ La caracterización química del sistema Gd_{2-x}Eu_xO₃ mediante SEM-EDS, TEM-EDS y STEM-EDS indica la formación de partículas nanoestructuradas con alta homogenidad composicional. Las técnicas de EFTEM-EELS y HRSTEM-EELS han permitido confirmar la incorporación del europio en la red de gadolinia y el estado de oxidación trivalente tanto para el Gadolinio como para el Europio.
- ❖ De acuerdo con las medidas de luminiscencia (TL-RL-PL) se ha confirmado la eficacia del Gd₂O₃:Eu como material luminiscente. La emisión espectral típica del Eu en la región del rojo ha sido identificada por estos métodos. La respuesta luminiscente de los óxidos de Gd₂O₃: Eu se encuentra afectada por factores como el método de preparación de la muestra, la concentración del ión dopante y los tratamientos térmicos posteriores. Las medidas de tiempo de vida media obtenidas por PL han permitido determinar que al aumentar la concentración del ion dopante se produce una disminución en la respuesta luminiscente. Así mismo, el efecto de los

tratamientos térmicos mejora la calidad de la señal luminiscente como consecuencia de la densificación, la disminución tanto en la rugosidad como en su porosidad, el incremento de la cristalinidad y la disminución en el contenido de defectos estructurales.

- ❖ Los estudios de luminiscencia (TL-RL y PL) han permitido evaluar la distribución del Eu en la matriz de gadolinia, el mecanismo de las reacciones en estado sólido y cómo influye el contenido de Eu en la morfología y estructura de las partículas. Estos factores han sido confirmados y validados mediante la caracterización por SEM, TEM, y DRX.
- ❖ En el sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ se han sintetizado partículas nanoestructuradas esféricas, con estrecha distribución de tamaño y homogéneas composicionalmente respecto a los precursores.
- ❖ Los datos estadísticos revelan que el efecto de los tratamientos térmicos influye sobre la distribución de los tamaños de partículas. El análisis estadístico de las muestras del sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ indica que hay un incremento en el tamaño de las partículas secundarias que pasan de tener tamaños desde 350nm en las muestras "as prepared" a tamaños de 1145nm en las muestras sometidas a tratamiento térmico a 1200°C/12h. El comportamiento del tamaño de partícula secundaria es similar independientemente del contenido molar de elemento dopante.
- ❖ Se ha determinado la presencia de partículas primarias y dominios cristalinos mediante las técnicas de TEM y HRTEM. en ambos subsistemas con tamaños que van desde los 15 nm para las muestras "as-prepared" a 46nm después de un tratamiento térmico a 1200°C/12h. estos resultados fueron confirmados mediante difracción de rayos X.
- ❖ La caracterización estructural del sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$ permite determinar la presencia de una única fase cúbica con simetría Ia-3, estable a lo largo de todos los tratamientos térmicos hasta 1200°C/12h. El contenido de defectos disminuye por efecto de los tratamientos térmicos, lo mismo que se determina un aumento de la cristalinidad como resultado de la temperatura.

- ❖ La diferencia en cuanto al tamaño de partícula secundaria para los dos sistemas estudiados radica fundamentalmente en la diferencia en las condiciones de síntesis. La frecuencia del atomizador es factor determinante en el tamaño de las partículas secundarias obtenidas, además del tipo de reactor utilizado. En el reactor con tres temperaturas de síntesis (sistema $Y_{2-x}Eu_xO_3$) se han conseguido partículas con una tendencia más polidispersa que en el sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ en el cual se utilizó un horno con una única temperatura.
- ❖ Las características morfológicas, estructurales y químicas de los óxidos nanoestructurados de Gd y de Y dopados con Eu sintetizados mediante el método de aerosol las hacen adecuadas para ser utilizadas como materiales luminiscentes debido a su homogénea distribución de los centros dopantes en la matriz de los óxidos anfitriones, la morfología esférica de las partículas y las fases cristalinas presentes.

VI Perspectivas Futuras

Una vez caracterizadas morfológica, estructuralmente y químicamente las nanopartículas de los dos sistemas estudiados en esta Tesis Doctoral como ha quedado recogido en esta Memoria quedan algunos aspectos aún por determinar. Las líneas de investigación que se proponen desarrollar en el futuro son las siguientes:

- o Evaluar el efecto de las propiedades de las soluciones precursoras cambiando la naturaleza de la solución sobre los aspectos morfológicos, químicos, estructurales y relacionar dicha influencia con las propiedades funcionales de las nanopartículas obtenidas.
- o Utilizar disoluciones precursoras con aditivos orgánicos para obtener partículas nanoestructuradas densas y compactas, y comparar los resultados de luminiscencia obtenidos con los de la síntesis sin aditivos, además de realizar la caracterización estructural, morfológica y química
- o Realizar la síntesis en atmósfera inerte, por ejemplo argón para determinar las variaciones morfológicas, estructurales y químicas y su relación con las propiedades luminiscentes.
- o Realizar la síntesis de los mismos sistemas en un ambiente no acuoso en el cual se haya cambiado el disolvente (por alcohol en lugar de agua), realizar la caracterización y comparar los resultados con los obtenidos en esta Memoria de Tesis Doctoral.
- o Realizar estudios termogravimétricos (TGA) y térmicos diferenciales (DTA) que permitan determinar las transiciones entre las fases cristalinas identificadas de las distintas series de los dos sistemas estudiados.
- o Realizar estudios de difracción de rayos X con la cámara de alta temperatura, con el fin de observar el comportamiento microestructural y las transiciones polimórficas de las fases cristalinas de los dos sistemas.
- o Profundizar con la caracterización de las propiedades luminiscentes de los óxidos del Y_2O_3 : Eu.

VII Publicaciones y
Comunicaciones a
Congresos relacionadas

VII.1 Publicaciones

Wang Y., Milosevic O., **Gomez L.**, Rabanal M.E, Torralba J.M., Yang B., Townsend P.D., Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 9257-9272 (2006)

Rabanal M.E., **Gómez L. S.**, Khalifa A. Torralba J.M. Mancic L. Milosevic O. Structural properties of europium doped gadolinia synthesised through aerosol. *Journal of European Ceramic Society* 27, 4325-4328, (2007).

L.S. Gómez, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic, Structural and morphological study of nanoceramics prepared by spray pyrolysis, *Ceramic Transactions, Characterization & Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials*, The American Ceramic Society, *Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2006)*, Kurashiki, Japan, 2006 eds. Kevin Ewsuk et.al. *Ceramic Transactions* **198**, 193-197, (2007).

O.B.Milosevic, L.T.Mancic, M.E.Rabanal, **L.Gomez**, J.M.Torralba, Nanoscale particle processing through aerosol routes, *Ceramic Transactions, Characterization & Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials*, The American Ceramic Society, *Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2006)*, Kurashiki, Japan, 2006 eds. Kevin Ewsuk et.al, *Ceramic Transactions* **198**, 345-352, (2007).

Rabanal M.E., **Gómez L.**, Khalifa A., Mancic L., Milosevic O., Torralba J.M., Gd₂O₃:Eu System: Structural Study of the Influence of Luminescence Center Concentration, *Key Engineering Materials*, 2007, *Materials Science Forum*. **534-536**, 1393-1396 (2007).

Gomez L.S., Marinkovic K., Torralba J.M., Milosevic O., Rabanal M.E Nanostructured Y₂O₃ particles doped with europium synthesized by aerosol route. *Enviado a Journal of European Ceramics*, Julio 2008.

Marinkovic K., Veselinovic L., **Gómez L. S.**, Rabanal M.E., Mancic L. Milosevic O., Aerosol sinteza i karakterizacija nanostrukturnih cestica na bazi Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺/Y₂O₃:Eu⁺³, *Hem. Ind.* **61** [3], 101-108, (2007).

VII.2 Comunicaciones a Congresos:

Gómez L. S. M.E. Rabanal, Khalifa Amal, JM Torralba, L. Mancic, O. Milosevic. "Transmission electron microscopy applied to the characterization of Gd₂O₃:Eu "nanoparticles obtained by spray pyrolysis" Microscopy Conference 2005 Davos Switzerland: MC 2005 Paul Scherrer Institut (PSI) pp 249-2005. Tipo de participación: Póster

L. S. Gómez, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, O. Milosevic EFTEM and TEM in Microstructural characterization of Gd₂O₃: Eu Proceedings Microscience 2006 London 50pp. Tipo de participación: Póster

O. Milosevic, **L. Gomez**, M.E. Rabanal,, M.I. Martin, J.M. Torralba, The opportunities of the ultrasonic aerosol route for nanoscaled Materials processing, MATERIALS 2007 Porto, 1-4 April 2007. Tipo de participación: Póster

L.S. Gómez, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic, Structural and morphological study of nanoceramics prepared by spray pyrolysis, Ceramic Transactions, Characterization & Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials,. *Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2006), Kurashiki, Japan, 2006* . Tipo de participación: Oral

O.B.Milosevic, L.T.Mancic, M.E.Rabanal, **L.Gomez**, J.M.Torralba, Nanoscale particle processing through aerosol routes, Ceramic Transactions, Characterization & Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, The American Ceramic Society, *Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2006), Kurashiki, Japan, 2006*. Tipo de participación: Oral

O. Milosevic, L. Mancic, K. Marinkovic, **L. Gomez**, I. Martin, M.E. Rabanal,P.D.Townsend , The opportunities of the ultrasonic aerosol route for the synthesis of rare earth oxide nanoparticles for luminescent applications, 9th international conference on nanostructured materials, Proceedings Nano2008, 259, 1-6, 2008, Rio de Janeiro,Brazil. Tipo de participación: Oral

O.Milosevic, M.E.Rabanal, **L.Gomez**, Rare earth based phosphor particles synthesized from aerosol: structural and morphological properties (Abstract extendido) Materials Science Congress 2007, Materials 2007, 1-4 April, 2007, Porto, Portugal. Tipo de participación: Oral

O.Milosevic, M.E.Rabanal, **L.Gomez**, M.I.Martin, J.M.Torralba, LiFe_2PO_4 spherical particles prepared by spray pyrolysis for lithium secondary battery, (Abstract extendido) Materials Science Congress 2007, Materials 2007, 1-4 April, 2007, Porto, Portugal, Tipo de participación: Póster

M.E.Rabanal, **L. S. Gomez**, I. Martin, K. Marinkovic, O. Milosevic, Rare earth based phosphor particles synthesized from aerosol: structural and morphological properties, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, June 17 - 21, 2007, Berlin, Germany. Tipo de participación: Oral

M.I. Martín, M.E. Rabanal, **L.S. Gómez**, J.M. Torralba, O. Milosevic, Nanostructured alumina particles synthesized by spray pyrolysis for the application in MMCs reinforcement, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, June 17 - 21, 2007, Berlin, Germany. Tipo de participación: Póster

K. Marinkovic, M.E.Rabanal, **L. S. Gomez**, I. Martin, O. Milosevic, Structural and morphological properties of nanostructured $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor particles prepared through aerosol synthesis, COST 539, 3 WP ELENA, September, 2, 2007, Bled, Slovenia. Tipo de participación: Póster

L.S.Gomez, M.E.Rabanal, M.I.Martin, J.M.Torralba, O.Milosevic, LiFePO_4 (triphylite) for Li-ion batteries obtained by aerosol route, COST 539, 3 WP ELENA, September, 2, 2007, Bled, Slovenia. Tipo de participación: Póster

O. Milosevic, Y Wang, **L. Gomez**, M. E. Rabanal, J.M.Torralba, B Yang and P D Townsend, Thermoluminescence from europium doped gadolinium oxide aerosols, International Roundtable on Advanced Wide Band Gap Materials for Radiation Detectors - "MATRAD 2007" June 17-20, 2007, Sinaia, Romania. Tipo de participación: Oral

Gomez L.S., Marinkovic K., Torralba J.M., Milosevic O., Rabanal M.E., Nanostructured Y_2O_3 and $\text{Y}_{(1-x)\text{Gd}_x}\text{O}_3$ doped with Europium

synthesized by aerosol route. Electroceramics XI Manchester 31 Agosto 4 septiembre 2008. Tipo de participación: Póster

L. Mancic, K. Marinkovic, **L. S. Gómez**, M.E. Rabanal, O. Milosevic "YAG:Ce³⁺ nanostructured particles obtained via spray pyrolysis of polymeric precursor solution". Electroceramics XI Manchester 31 Agosto 4 septiembre 2008 . Tipo de participación: Oral

L. Gómez., M.I. Martín, O. Milosevic, I. de Meatza, I. Boyado, I. Cantero, M.E. Rabanal "Síntesis de partículas nanoestructuradas con propiedades electroquímicas mediante técnicas de aerosol". XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Toledo 24-26 de Octubre 2007. Tipo de participación: Oral

L. Gómez. K. Marinkovic, M.I. Martín, O. Milosevic, M.E. Rabanal "Óxidos de Y dopados con centros luminiscentes de Eu obtenidos por spray pirólisis" XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Toledo 24-26 de Octubre 2007. Tipo de participación: Oral

M.E. Rabanal, **L.S Gómez**, A. Khalifa, J.M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic, Structural Properties of Europium-Doped Gadolinia Synthesized Through Aerosol, X Internacional congress on electroceramics, X Electroceramics 2006, Toledo- España. Tipo de participación: Oral

L. S. Gómez, M.E. Rabanal, E. Sourty, B. Freitag, O. Milosevic HRSTEM and Nanotomography in rare earth oxides nanoparticles for luminescent applications, 9no Congreso Interamericano de Microscopía Electrónica CIASEM, Cusco, Peru, 23- 28 de septiembre de 2007. Tipo de participación: Oral. "invited speaker".

M.E.Rabanal, **L. Gómez**, A. Khalifa, L.Mancic, O.Milosevic, J.M.Torralba, Gd₂O₃:Eu System: Structural Study of the Influence of luminescence Center Concentration, Powder metallurgic world congress & exhibition, 2006. Busan (Korea). (Resumen Extendido). Tipo de participación: Póster

L.S. Gómez, M.I. Martín, I. de Meatza, M. Bengoechea, I. Cantero, M.E. Rabanal, Sintesis y caracterizacion de ceramicas nanoestructuradas para baterias de litio-ion, X Congreso nacional de materiales, San Sebastián 2008. .(Resumen extendido). Tipo de participación: Oral

L.S. Gómez, K. Marinkovic, M.I. Martín, O. Milosevic, J.M. Torralba, M.E. Rabanal Síntesis y caracterización de óxidos de tierras raras dopados con Eu con propiedades luminiscentes obtenidos mediante spray pirólisis, X Congreso Nacional de materiales, San Sebastián 2008.(Resumen extendido). Tipo de participación: Oral

K. Marinkovic, M.E. Rabanal, **L.S. Gómez**, M.I. Martín, L. Mancic, O. Milosevic Structural properties of Europium-doped Yttria obtained via aerosol síntesis, 9th Yugoslav Materials Research Society Conference "YUCOMAT 2007. Tipo de participación: Póster.

O. Milosevic, L. Mancic, Marinkovic K., **L.Gómez**, M. Martín, M.E. Rabanal, P.D. Townsend Ultrasonic Aerosol Route for the synthesis of rare earth oxide nanoparticles Tenth annual conference Yucomat 2008, Herceg Novi, septiembre 8-12 2008.(Resumen extendido). Tipo de participación: Poster

L.S. Gómez., I. de Meaza, M.I.Martin, M. Bengoechea, I. Cantero, M.E. Rabanal. Materiales nanoestructurados con propiedades electroquímicas obtenidos mediante técnicas de aerosol a bajasintermedias tempeturas, XLVIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 29-31 Octubre 2008, Oviedo España. Tipo de participación: Oral.

Listado de Acrónimos

SP: Spray pirólisis

CSP: Spray Pirolisis convencional

SASP: *Salt assisted spray pyrolysis* (Spray pirólisis con sal asistida).

TDC: Tamaño de dominio cristalino.

FS: Fórmula Scherrer.

FWHM: *Full width at half maximum* (Ancho máximo a media altura).

DRX: Difracción de rayos X.

SEM: *Scanning Electron Microscope* (Microscopio electrónico de Barrido).

FE-SEM: *Field emission scanning electron Microscope* (Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo).

TEM: *Transmission Electron microscope* (Microscopio electrónico de Transmisión).

STEM: *Scanning and Trannmission Electron microscope* (Microscopio electrónico de transmisión y barrido).

HAADF: *High angle annular dark field detector* (Detector anular de alto ángulo en campo oscuro).

HRTEM: *High resolution Transmission Electron microscopy* (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución).

HRSTEM: *High resolution Scanning- Transmission Electron microscopy* (Microscopía electrónica de barrido y transmisión de alta resolución).

BF: *Bright field* (Imagen en campo claro).

DF: *Dark field* (Campo oscuro).

FFT: *Fast Fourier transformed* (Transformada de Fourier)

IFFT *Inverted Fast Fourier transformed* (Inversa de la transformada de Fourier).

ESI: *Electron spectroscopy imaging* (Imagen espectroscópica de electrones).

EFTEM *Energie flitered transmision electron Microscopy*. (Microscopía electrónica de energías filtradas).

EELS: *Electron energie loss spectroscopy* (Espectroscopía por pérdida de energía de electrones).

PEELS: *Parallel electron energie loss spectra* (Espectro de pérdida de energía de electrones en paralelo)

ELNES: *Energie loss near edge spectra* (Espectro del borde de pérdida de energía).

ZLP: *Zero loss peak* (pico en región sin pérdida de energía)

DE: Difracción de electrones.

SAEDP: *Selected area electron diffraction pattern* (Patrón de difracción de electrones de area seleccionada).

CBED: *Convergent beam electron diffraction* (Difracción de electrones de haz convergente).

EDS: *X Ray energie dispersive spectroscopy* (espectroscopía por energía dispersiva de rayos X).

JCPDS: *Joint Commmittee on Powder Diffraction Standards*. (Comité de estándares de difracción de polvos).

TL: *Thermoluminescence* (termoluminiscencia).

RL: *Radioluminescence* (radioluminiscencia).

PL: *Photoluminescence* (Fotoluminiscencia).

TGA *Thermo gravimetric analysis* (Análisis termogravimétrico).

DTA *Differential thermal analysis*. (Análisis térmico diferencial).